

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-309923
 (43)Date of publication of application : 02.12.1997

(51)Int.CI. C08F 20/38
 C08F 20/10
 C08F290/06
 C08F290/06
 G02B 1/04
 G02B 5/02
 G02F 1/1335

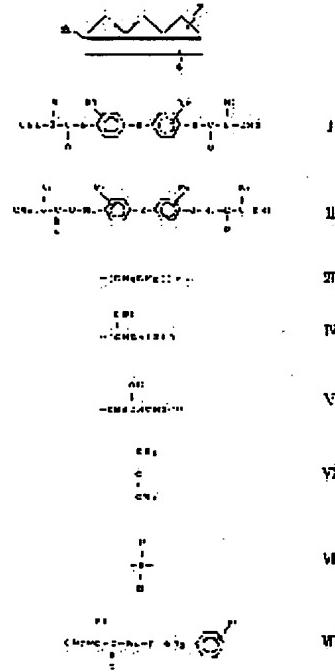
(21)Application number : 08-128848 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
 (22)Date of filing : 23.05.1996 (72)Inventor : FUKUSHIMA HIROSHI
 KONAMI YUKICHI

(54) ACTINIC-RADIATION-CURING COMPOSITION, LENS SHEET AND BACKLIGHT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an actinic-radiation-curing composition which can give lenses suppressed in a decrease in light transmittance and an increase in surface reflection and having improved balance among properties such as refractive index, transparency and strengths by mixing three specified compounds with an actinic-radiation-sensitive radical polymerization initiator.

SOLUTION: A lens sheet 1 is composed of a transparent base 8 and a lens part 9 made from an actinic-radiation-curing composition and formed on either surface of the base 8, and the refractive index of the base 8 is lower than that of the part 9. The curing composition comprises 20–80wt.% compound (A) represented by formula I (wherein R1 is H or methyl; X and Y are each methyl or a halogen; and (t) and (u) are each 0–2), 10–75wt.% compound (B) represented by formula II [wherein R2 is H or methyl; R3 is any one of groups of formulas III to V (wherein (m) and (n) are each 0–7); V and W are each methyl or a halogen; Z is $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, a group of formula VI or VII; and (p) and (q) are each 0–2], 1–50wt.% compound (C) represented by formula VIII (wherein R4 is H or methyl; R5 is a 2–5 C hydrocarbon group; G is H, phenyl or halogen; and (i) is 1–5) and 0.01–5 pts.wt., per 100 pts.wt. total of components A to C, polymerization initiator (D).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than withdrawal
 the examiner's decision of rejection or]

* NOTICES *

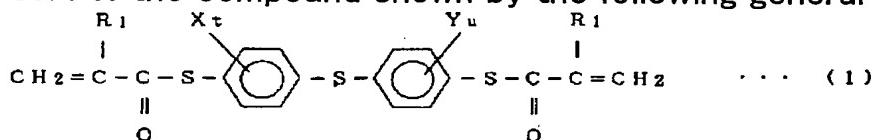
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

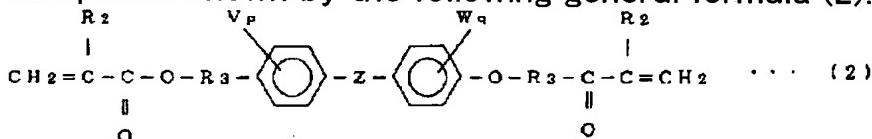
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) It is [20 – 80 % of the weight, and] [Formula 1] about at least one sort of the compound shown by the following general formula (1).



(R1 shows hydrogen or a methyl group among a formula, X and Y show either a methyl group, chlorine, a bromine or iodine, and t and u are the integers of 0–2.)
(B) It is [10 – 75 % of the weight, and] [Formula 2] about at least one sort of the compound shown by the following general formula (2).



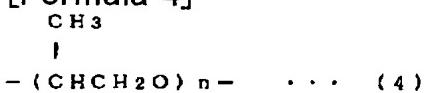
(the inside of a formula, and R2 — hydrogen or a methyl group — in R3, V and W show either a methyl group, chlorine, a bromine or iodine, Z shows $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, the following formula (6), or either of (7) for either of following formula (3) – (5), and p and q are the integers of 0–2.)

[Formula 3]



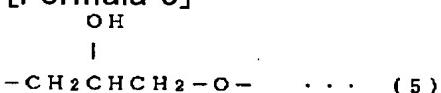
(m is the integer of 0–7 among a formula.)

[Formula 4]

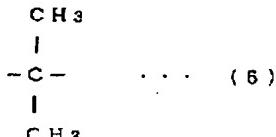


(n is the integer of 0–7 among a formula.)

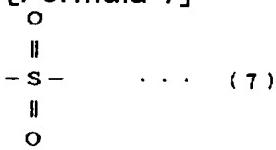
[Formula 5]



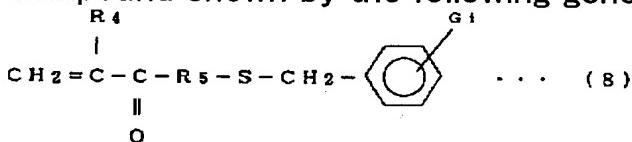
[Formula 6]



[Formula 7]



(C) It is [1 – 50 % of the weight, and] [Formula 8] about at least one sort of the compound shown by the following general formula (8).



(Among a formula, R5 shows hydrogen or a methyl group, a hydrocarbon group the straight chain mold of carbon numbers 2–5 or branch-type and G show either hydrogen, a phenyl group, chlorine, a bromine or iodine in R4, and i is the integer of 1–5.)

(D) The activity energy-line hardenability constituent characterized by containing 0.01 – 5 weight section for an activity energy-line sensitivity radical polymerization initiator to the total quantity 100 weight section of (A) – (C) component.

[Claim 2] The lens sheet characterized by forming the lens section in one [at least] front face of a transparency base material with the activity energy-line hardenability constituent of claim 1.

[Claim 3] The back light characterized by consisting of tabular transparent materials which have at least one plane of incidence and the outgoing radiation side which counter the light source and this light source, and laying the lens sheet of claim 2 in the outgoing radiation side side of a transparent material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the activity energy-line hardenability constituent which constitutes the lens section of the back light using lens sheets, such as a prism sheet used for a projection screen or stereographs, such as back lights, such as a liquid crystal display, a display board, and a signboard, projection TV, and a micro FIEUMU reader, etc., a Fresnel lens sheet, and a lenticular lens sheet, and such a lens sheet, and a lens sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] What formed the lens section using activity energy-line hardenability constituents, such as an ultraviolet-rays hardenability constituent, has been used from viewpoints, such as the precise imprint nature of a lens pattern, and productivity, as lens sheets, such as a lenticular lens sheet used for the Fresnel lens sheet with which projection screens used for back lights, such as a liquid crystal display, such as a prism sheet, a lenticular lens sheet, projection TV, and a microfilm reader, are also used, a lenticular lens sheet, a stereograph, etc. The lens section to which such a lens sheet consists of a hardened material of an activity energy-line hardenability constituent on transparency base materials, such as for example, a transparency resin film and a transparency resin sheet, is formed in one. As an activity energy-line hardenability constituent used in order to form the lens section of such a lens sheet, various properties, such as adhesion with a transparency base material, detachability with a lens mold, and an optical property as a lens sheet, are required.

[0003] For example, in dc-battery drive products, such as a portable notebook computer equipped with the color liquid crystal display, and the portable liquid crystal TV using an electrochromatic display panel or the video one apparatus liquid crystal TV, it has been a failure for the power consumption of a liquid crystal display to develop dc-battery drive time amount. The rate of the power consumption of the back light used for the liquid crystal display especially is large, and when stopping this power consumption as low as possible develops dc-battery drive time amount and it raises practical use worth of the above-mentioned product, it considers as the important technical problem. However, by having reduced the brightness of a back light, a liquid crystal display becomes hard to see and is not desirable by stopping the power consumption of a back light. Then, in

order to stop power consumption, without sacrificing the brightness of a back light and to improve the optical effectiveness of a back light, the back light which laid the lens sheet which formed many lens trains, such as a prism train and a lenticular train, in one side in the outgoing radiation side side of a transparent material is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As such a lens sheet, the lens train was formed in the front face of the sheet which consists of thermoplastic transparency resin, such as polymethylmethacrylate and a polycarbonate, by press working of sheet metal, and the lens sheet which formed the lens train in the front face of transparency sheets, such as polyester and a polycarbonate, with activity energy-line hardenability constituents, such as ultraviolet rays, was used. However, with the lens sheet which formed the lens train in the front face of the sheet which consists of thermoplastic transparency resin by press working of sheet metal, it was difficult to balance a refractive index, transparency, a surface reflection factor, and reinforcement, and it was not what can attain improvement in sufficient transverse-plane brightness.

[0005] Moreover, it is used in order for a lens sheet to raise transverse plane brightness by turning outgoing radiation light in the direction of a transverse plane for the outgoing radiation light from a transparent material according to a refraction operation and to raise the optical effectiveness of a back light, and in order to depend for the improvement effectiveness of the transverse plane brightness on the refractive index of a lens sheet, forming the lens section of a lens sheet using an activity energy line hardenability constituent with a high refractive index is proposed. However, since light transmission became low or the surface reflection factor of incident light became high when an ingredient with a high refractive index is used, it was not necessarily what can attain improvement in sufficient transverse-plane brightness.

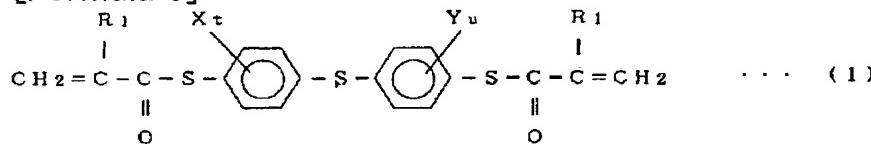
[0006] Then, the purpose of this invention is to control decline in the light transmission as a lens sheet, and the increment in a surface reflection factor, offer the activity energy-line hardenability constituent excellent in a refractive index, transparency, and the balance nature of a surface reflection factor or reinforcement, and offer the high lens sheet and high back light of transverse-plane brightness.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. results that the high lens sheet and high back light of transverse-plane brightness are obtained in a header and this invention, without excelling in a refractive index, transparency, and the balance nature of a surface reflection factor or reinforcement, and causing decline in light transmission, and the increment in a surface reflection factor in view of the trouble of the above conventional back lights, by constituting the lens section of a lens sheet with a specific activity energy-line hardenability constituent.

[0008] That is, the activity energy-line hardenability constituent of this invention is at least one sort of the compound shown by the (A) following general formula (1) 20 - 80 % of the weight, and [0009]

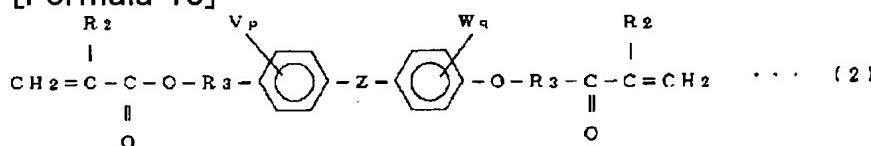
[Formula 9]



[0010] (R1 shows hydrogen or a methyl group among a formula, X and Y show either a methyl group, chlorine, a bromine or iodine, and t and u are the integers of 0–2.)

(B) It is at least one sort of the compound shown by the following general formula
(2) 10 – 75 % of the weight, and [0011]

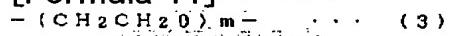
[Formula 10]



[0012] (the inside of a formula, and R2 — hydrogen or a methyl group — in R3, V and W show either a methyl group, chlorine, a bromine or iodine, Z shows $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, the following formula (6), or either of (7) for either of following formula (3) – (5), and p and q are the integers of 0–2.)

[0013]

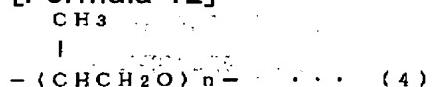
[Formula 11]



[0014] (m is the integer of 0–7 among a formula.)

[0015]

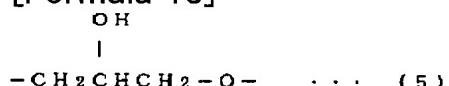
[Formula 12]



[0016] (n is the integer of 0–7 among a formula.)

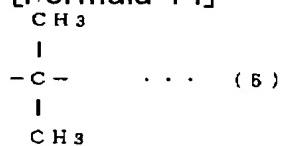
[0017]

[Formula 13]



[0018]

[Formula 14]



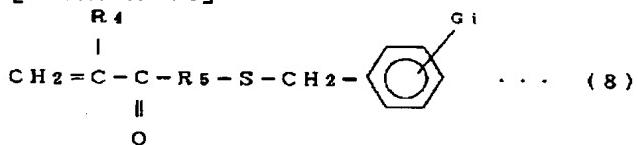
[0019]

[Formula 15]

o
 ||
 -s- . . . (7)
 ||
 o

[0020] (C) It is at least one sort of the compound shown by the following general formula (8) 1 – 50 % of the weight, and [0021]

[Formula 16]



[0022] (Among a formula, R5 shows hydrogen or a methyl group, a hydrocarbon group the straight chain mold of carbon numbers 2–5 or branch-type and G show either hydrogen, a phenyl group, chlorine, a bromine or iodine in R4, and i is the integer of 1–5.)

(D) It is characterized by containing 0.01 – 5 weight section for an activity energy-line sensitivity radical polymerization initiator to the total quantity 100 weight section of (A) – (C) component.

[0023] Moreover, the lens sheet of this invention is characterized by forming the lens section in one [at least] front face of a transparency base material with the above activity energy-line hardenability constituents. Furthermore, the back light of this invention consists of tabular transparent materials which have at least one plane of incidence and the outgoing radiation side which counter the light source and this light source, and is characterized by laying the above lens sheets in the outgoing radiation side side of a transparent material.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The activity energy-line hardenability constituent of this invention fits the lens sheet of the prism sheet 1 grade used for the back light shown in drawing 1. Especially the activity energy-line hardenability constituent of this invention constitutes the lens section 9 in the lens sheet 1 which the lens section 9 is formed in one [at least] field of the transparency sheet 8, and becomes, as shown in drawing 2. The activity energy-line hardenability constituent of this invention is a constituent which comes to contain the component of following (A) – (D).

[0025] The (A) component used for the activity energy-line hardenability constituent of this invention is a compound shown by said general formula (1), and is a component for raising a refractive index, without reducing the transparency of the hardened material of an activity energy-line hardenability constituent. As an example of the compound shown by said general formula (1) A screw (4-methacryloyl thiophenyl) sulfide, a screw (4-acryloyl thiophenyl) sulfide, A screw (4-methacryloyl thio-3, 5-dichlorophenyl) sulfide, A screw (4-acryloyl thio-3, 5-dichlorophenyl) sulfide, A screw (4-methacryloyl thio-3, 5-dibromo phenyl) sulfide, A screw (4-acryloyl thio-3, 5-dibromo phenyl) sulfide, A screw (4-methacryloyl thio-3, 5-dimethylphenyl) sulfide, a screw (4-acryloyl thio-3, 5-dimethylphenyl) sulfide, etc. are mentioned, and especially a screw (4-methacryloyl thiophenyl)

sulfide is desirable especially. These may use one sort independently and can also use it combining two or more sorts.

[0026] In this invention, the (A) component is used in 20 – 80% of the weight of the range into the (A) – (B) component, and is 30 – 60% of the weight of the range preferably [it is desirable and] to 25 – 70% of the weight of the range, and a pan. This is in the inclination for the refractive index of the lens section of a lens sheet to fall that the (A) component is less than 20 % of the weight. When it is because the improvement effectiveness in brightness by the lens sheet cannot fully be attained and exceeds 80 % of the weight conversely, while the transparency and the mechanical strength of the lens section fall or being in the inclination for the impregnation workability to a lens mold to fall It is because a deposit of the (A) component which is a solid-state takes place in ordinary temperature during storage and it is in a lifting or a cone inclination about presentation change.

[0027] It is a compound shown by said general formula (2), and the (B) component used for the activity energy-line hardenability constituent of this invention is a component for raising a mechanical strength while it raises the refractive index of the SENZU section formed from the activity energy-line hardenability constituent. Since it is required to imprint the lens configuration of the lens section precisely and to make the thickness uniform in case the allocated type of the lens section is carried out using the activity energy-line hardenability constituent of this invention, as a (B) component, it is a liquid in ordinary temperature, and what has low viscosity is desirable. Moreover, as for the (B) component, what can dissolve efficiently the (A) component which is a solid-state in ordinary temperature is desirable.

[0028] As an example of the compound shown by said general formula (2) A 2 and 2-screw (4-(meth)acryloyloxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-(meth)acryloyloxy ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-(meth)acryloyloxy diethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-(meta) acryloyl OKISHITORI ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-(meth)acryloyloxy tetra-ethoxy phenyl)-propane, 2,2-bis(4-(meta)acryloiloxy pentaethoxyphenil)-propane, 2 and 2-screw (4-(meta) acryloyl oxyethoxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-(meth)acryloyloxy diethoxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-(meth)acryloyloxy pentaethoxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, Screw (4-(meth)acryloyloxy ethoxy phenyl)-methane, Screw (4-(meth)acryloyloxy diethoxy phenyl)-methane, Screw (4-(meth)acryloyloxy diethoxy phenyl)-sulfone, Bis(4-(meta)acryloiloxy pentaethoxyphenil)-sulfon, A screw (4-(meth)acryloyloxy diethoxy phenyl)-sulfide, A screw (4-(meth)acryloyloxy pentaethoxy phenyl)-sulfide, A screw (4-(meth)acryloyloxy diethoxy -3, 5-dimethylphenyl)-sulfide, Ester monomers, such as a screw (4-(meth)acryloyloxy pentaethoxy -3, 5-dimethylphenyl)-sulfide, The reactant of the bisphenol A mold epoxy compound and a methacrylic acid, the reactant of a bromination bisphenol A mold epoxy compound and a methacrylic acid, The reactant of a bisphenol female mold epoxy compound and a methacrylic acid, the reactant of a bisphenol smooth S form epoxy compound and a methacrylic acid, etc. are mentioned. These may use one sort independently and can also use it combining two or more sorts.

[0029] Also in these (B) components, 2,2-bis(4-methacryloyloxyethoxyphenyl)

propane, A 2 and 2-screw (4-acryloyloxy ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-methacryloyloxy diethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-acryloyloxy diethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-methacryloyl OKISHITORI ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-acryloyl OKISHITORI ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-methacryloyloxy tetra-ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-acryloyloxy tetra-ethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-methacryloyloxy pentaethoxy phenyl)-propane, A 2 and 2-screw (4-acryloyloxy pentaethoxy phenyl)-propane, the reactant of the bisphenol A mold epoxy compound and a methacrylic acid, and especially the reactant of a bromination bisphenol A mold epoxy compound and a methacrylic acid are desirable.

[0030] In this invention, the (B) component is used in 10 – 75% of the weight of the range into the (A) – (C) component, and is 20 – 50% of the weight of the range preferably [it is desirable and] to 15 – 70% of the weight of the range, and a pan. This is because a deposit of the (A) component which is a solid-state takes place in ordinary temperature during storage and it is in a lifting or a cone inclination about presentation change with inclination **** to which the transparency and the mechanical strength of the lens section of a lens sheet fall that the (B) component is less than 10 % of the weight. On the contrary, when the (B) component exceeds 75 % of the weight, it is because it is in the inclination for the refractive index of the lens section of a lens sheet to fall and the improvement effectiveness in brightness by the lens sheet cannot fully be attained.

[0031] The (C) component used for the activity energy-line hardenability constituent of this invention is a compound shown by said general formula (8), and is a component for adjusting viscosity, a refractive index, etc. of an activity energy-line hardenability constituent. In case the allocated type of the lens section is carried out using the activity energy-line hardenability constituent of this invention, considering the impregnation workability to a lens mold, and a lens configuration as a (C) component from viewpoints, such as imprint nature and the thickness control nature of the lens section, it is a liquid in ordinary temperature; and what has low viscosity is desirable. Moreover, as for the (C) component, what was excellent in the solubility of the (A) component which is a solid-state with ordinary temperature, and what has the large effectiveness which raises the refractive index of the lens section to form are desirable.

[0032] As an example of the compound shown by said general formula (8) Benzyl thio ethyl (meta) acrylate, benzyl thio propyl (meta) acrylate, Benzyl thio-1-methylethyl (meta) acrylate, benzyl thio-2-methylethyl (meta) acrylate, Benzyl thio butyl (meta) acrylate, benzyl thio-1-methylpropyl (meta) acrylate, Benzyl thio-3-methylpropyl (meta) acrylate, benzyl thio pentyl (meta) acrylate, The benzyl thio – 2, 2-dimethyl propyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl thio) ethyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl thio) propyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl thio)-1-methylethyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl thio)-2-methylethyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl thio) butyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl)-1-methylpropyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl)-3-methylpropyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl) pentyl (meta) acrylate, 2-(4'-chloro benzyl)-2, and 2-dimethyl propyl (meta) acrylate etc. is mentioned. Benzyl thio ethyl methacrylate, benzyl

thio ethyl acrylate, 2-(4'-chloro benzyl thio) ethyl methacrylate, and especially 2-(4'-chloro benzyl thio) ethyl acrylate are desirable especially. These may use one sort independently and can also use it combining two or more sorts.

[0033] in this invention, the (C) component is used in 1 - 50% of the weight of the range into the (A) - (C) component -- having -- desirable -- 5 - 45% of the weight of the range -- it is 10 - 40% of the weight of the range more preferably. This is in the inclination that the viscosity or the refractive index of an activity energy-line hardenability constituent cannot fully be adjusted as the (C) component is less than 1 % of the weight. And the adhesion of a transparency base material and the lens section falls, or [that the impregnation workability to a lens mold falls] It is because it is in the inclination which cannot fully raise a refractive index, and is because it is in the inclination for the refractive index and mechanical strength of the lens section which were formed when it exceeded 50 % of the weight conversely to fall, or for the adhesion of a transparency base material and the lens section to fall. Without reducing the transparency of a hardened material by using the above (A) - (C) components together, the activity energy-line hardenability constituent of this invention can raise a refractive index, productivity's can improve, and is suitable as an ingredient which constitutes the lens section of lens sheets, such as a prism sheet, a Fresnel lens sheet, and a lenticular lens sheet, especially.

[0034] If it is the compound which induces the activity energy line represented by ultraviolet rays etc. as an activity energy-line sensitivity radical polymerization initiator (D) used for the activity energy-line hardenability constituent of this invention, and generates a radical, it is not limited especially and a well-known polymerization initiator can be used. As an example of a component, (D)-A benzoin, the benzoin monomethyl ether, Benzoin iso-propyl ether, acetoin, benzyl, benzophenone, Benzyl dimethyl ketal, p-methoxybenzophenone, a diethoxy acetophenone, 2 and 2-dimethoxy -1, 2-bibenzyl-1-ON, 2, and 2-diethoxy acetophenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, methylphenylglyoxylate, Ethyl phenylglyoxylate, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)- the carbonyl compound of 2-morpholino propanone-1 grade -- Sulfur compounds, such as tetramethylthiurammonosulfide and tetramethylthiuramdisulfide, 2, 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - Acyl phosphine oxide, such as 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide, A camphor quinone, a screw (cyclopentadienyl)-screw (the radical polymerization initiator of visible-ray sensitivity of 2 and 6-difluoro-3-(pill-1-IRU) titanium etc. is mentioned.) These may use one sort independently and can also use it combining two or more sorts.

[0035] Especially, it is benzyl dimethyl ketal, 2, and 2-dimethoxy. - 1 and 2-bibenzyl-1-ON, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, methylphenylglyoxylate, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide, screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - Especially 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide is desirable. In this invention, the (D) component is used in the range of 0.01 - 5 weight section to the total quantity 100 weight section of (A) - (C) component, and is the range of 0.02 - 3 weight section preferably. This is because it is in the inclination which the lens section formed when the (D)

component tends to turn into that under the 0.01 weight section of the hardenability of an activity energy-line hardenability constituent is inadequate and exceeded 5 weight sections conversely yellows.

[0036] The solubility of the (A) component can be raised in the activity energy-line hardenability constituent of this invention besides the above (A) - (D) component, or monofunctional [of aliphatic series, an alicycle group, and an aromatic series frame] or a polyfunctional (meta) acrylate compound, and the compound that has other radical polymerization functional groups can also be used for it for the purpose of raising adhesion with a transparency base material within limits which do not spoil the effectiveness of this invention. For example, phenyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, a 2-(4-(meth) acryloyloxy ethoxy phenyl)-2-phenyl-propane, The screw (4-(meta) acryloyloxyethyl thio) xylylene, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Acrylic ester, such as TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (meta), The urethane poly (meta) acrylate compounded from hydronium KISHIRUKI content (meta) acrylic ester and the poly isocyanate, Styrene, a divinylbenzene, chloro styrene, dibromo styrene, 2 -(4-vinylbenzyl thio)- Fumaric-acid derivatives, such as allyl compounds, such as styrene, such as ethanol, diallyl phthalate, and a diethylene-glycol screw (allyl carbonate), dibenzyl fumarate, and dibutylfumarate, etc. are mentioned. furthermore, the need -- responding -- an anti-oxidant and yellowing -- various additives, such as an inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a bluing acid, a pigment, a sedimentation inhibitor, a defoaming agent, an antistatic agent, and an antifogger, can also be used.

[0037] The lens sheet 1 of this invention consists of a transparency base material 8 and the lens section 9 formed in the field of one [at least] of these with the above activity energy-line hardenability constituents, as shown in drawing 2. Although it will not be limited especially if the transparency base material 8 which constitutes the lens sheet 1 is an ingredient which penetrates activity energy lines, such as ultraviolet rays and an electron ray, but a flexible glass plate etc. can also be used, transparency resin sheets and films, such as polyester system resin, acrylic resin, polycarbonate system resin, vinyl chloride system resin, and poly methacrylic imide system resin, are desirable. What a refractive index is low and consists of polyester system resin, such as mixture of polymethylmethacrylate with a low surface reflection factor, polymethyl acrylate, and polyvinylidene fluoride system resin, polycarbonate system resin, and polyethylene terephthalate, rather than the refractive index of the lens section 9 especially is desirable. Although the thickness of the transparency base material 8 changes also with the applications, the thing of the range of 100 micrometers - about 5mm is used. In the lens sheet 1 especially used for a back light, the transparency base material 8 with a thickness of about 100-500 micrometers is suitable. In addition, in order to raise the adhesion of the lens section 9 and the transparency base material 8 which were formed with the activity energy-line hardenability constituent to the transparency base material 8, it is desirable to form the anchor coat processing layer 10 in the front face.

[0038] In the lens sheet 1 of this invention, various lens sides in which many lenticular lenses, such as the shape of the Fresnel lens side in which the prism

side in which many prism trains were formed in parallel, the linear, or the SAIKYURA Fresnel lens was formed, the shape of a cross-section semicircle, and a half-ellipse, were formed in parallel, such as a lenticular lens side and a corrugated lens side, are formed in the lens section 9 formed in the front face of the transparency base material 8 according to the purpose. These lens side can also form the same or a different lens side in both the front faces of the transparency base material 8. Moreover, as for the pitch of about 10–500 micrometers and a lens train, in the lens sheet 1 of this invention, it is [the thickness of the lens section 9] desirable to be referred to as 30 micrometers – about 0.5mm. Furthermore, in the prism sheets 1 of **, such as a back light, although the vertical angle of the prism train 2 changes also with use gestalten of the prism sheet 1, it is desirable to consider as within the limits of 50–150 degrees. As for the lens section 9 formed from the activity energy-line hardenability constituent, what has a high refractive index from points, such as compaction of the projector distance for improvement in the brightness of a back light and miniaturization of projection TV, is desirable, and, specifically, the refractive index is 1.63 or more still more preferably 1.60 or more.

[0039] The lens sheet 1 of this invention is manufactured by using the above activity energy-line hardenability constituents, and forming the lens section 9 on the transparency base materials 8, such as a bright film or a sheet. First, activity energy-line hardening mold resin liquid is poured into the lens mold in which the predetermined lens pattern was formed, and a transparency base material is piled up. Subsequently, activity energy lines, such as ultraviolet rays and an electron ray, are irradiated through the transparency base material 8, polymerization hardening of the activity energy-line hardenability constituent is carried out, it exfoliates from a lens mold, and the lens sheet 1 is obtained. That with which plastic patterns, such as the mold of metal [mold / in which the lens pattern was formed / lens], such as aluminum, brass, and copper, silicon resin, urethane resin, an epoxy resin, ABS plastics, a fluororesin, and poly methyl pentene resin, etc. mixed what was used and plated to these, and a metal powder is used. As the activity energy-line luminescence light source, the chemical lamp for chemical reactions, a low-pressure mercury lamp, a high-pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a light halogen lamp, etc. are used. As an exposure of an activity energy line, addition energy with a wavelength of 200–600nm is 0.1 – 50 J/cm². Considering as becoming extent is desirable. Moreover, ***** [as an exposure ambient atmosphere of an activity energy line] under the inert gas ambient atmosphere in the inside of air which it is good and are nitrogen, an argon, etc.

[0040] the back light of this invention was shown in drawing 1 -- as -- one end face (plane of incidence) of a transparent material 7 -- the light source 5 of a fluorescent lamp etc. -- arranging -- the plane of incidence of a transparent material 7, and abbreviation -- the lens sheet 1 with which many prism trains 2 which are the above, and were made and acquired were formed in parallel on the perpendicular outgoing radiation side is laid, and it is constituted. The plane of incidence of the light source 5 and a transparent material 7 is constituted so that it may cover with the case and film 6 which applied the reflective agent inside. Moreover, the lens sheet 1 with which the prism train 2 was formed through the

diffusion sheet 4 on the outgoing radiation side is usually laid in a transparent material 7, and a reflecting layer 3 is formed in an outgoing radiation side and the field of the opposite side with a reflective film etc. The installation direction to the transparent material 7 of the lens sheet 1 can be laid so that the lens side may serve as which direction of a top or the bottom, and it is suitably chosen by the property of a transparent material 7, a back light, etc. It may be used in the back light of this invention, carrying out the laminating of two or more lens sheet 1. In this case, it is used, carrying out a laminating so that the lens train 2 of each lens sheet 1 may make an include angle or may be parallel. In the back light of this invention, it is desirable to lay so that the lens train 2 of an at least one lens sheet may become parallel to the light source 5.

[0041] In the back light of this invention, it is not limited to the configuration shown in drawing 1, and can consider as various configurations according to the purpose of use etc. For example, although what is necessary is just to arrange the light source 5 at at least one edge of a transparent material 7, two or more light sources 5 can also be arranged if needed. Moreover, the outgoing radiation side of a transparent material 7 or its opposite side may be formed in the diffusing surface or a lens side, and a quantity of light adjustment device in which a beam of light carries out outgoing radiation to homogeneity from the whole outgoing radiation side of a transparent material 7 by printing etc. may be given. Furthermore, the thing of various configurations, such as the shape of a sheet, a cross-section wedge shape, and a model of a ship, can be used for the configuration of a transparent material 7.

[0042]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In the example, the transparency of an activity energy-line hardenability constituent observed the obtained constituent visually, and evaluated it by the following criteria.

O : it is transparent.

x: Muddiness is and is cloudy.

The impregnation workability of an activity energy-line hardenability constituent was evaluated by the following criteria about the impregnation to the metal mold of a constituent, and the lamination activity of a transparency base material.

O : the workability of impregnation and a lamination is good.

x: Contamination, such as a bubble, happens in the case of impregnation and a lamination.

[0043] The refractive index of the lens section pours the obtained activity energy-line hardenability constituent into the inside which formed the glass plate (3mm in the diameter of 65mm, and thickness) of two sheets for the 1mm gap, and fixed the periphery on the polyester tape, irradiates ultraviolet rays for 50 seconds using the high-pressure mercury lamp of 6.4kw (80W/(cm)), and is 10 J/cm². Ultraviolet rays are irradiated, and are stiffened and a resin plate is manufactured. The refractive index in 20 degrees C according the obtained resin plate to the sodium D line light source was measured using the ABBE refractive-index meter.

[0044] The brightness of a back light laid the obtained lens sheet through the diffusion film on the outgoing radiation side of the transparent material made of acrylic resin which has arranged the cold cathode tube as shown in drawing 1, set

the luminance meter (BM by TOPCON CORP. 7 mold) to the place 1m right above a back light, measured brightness, and showed it by the brightness ratio when setting the brightness when not carrying out lens sheet use to 1. the adhesion of the transparency base material of a prism sheet and the lens section attached at a time 11 blemishes to which even a transparency base material reaches a lens side with a razor in all directions at intervals of 1.5mm, and formed 100 measure eyes. then, the cellophane tape with a width of face of 25mm was stuck to the lens side, the cellophane tape was removed rapidly, and the measure eye to which it did not separate at that time was counted.

[0045] After mixing the compound shown in one to examples 1-6 and example of comparison 4 table 1, it agitated at 50 degrees C and uniform mixed liquor (ultraviolet-rays hardenability constituent) was obtained. After pouring into the lens mold of the abbreviation A4 size made from brass which has the lens pattern which formed many pitch 50micrometers and prism trains of 95 degrees of vertical angles for the obtained mixed liquor in parallel and spreading all over a lens mold, the transparency base material of the abbreviation A4 size shown in Table 1 was piled up. Subsequently, the high-pressure mercury lamp of 6.4kw(s) (80 W/cm) installed in the location of 300mm of upper parts of a transparency base material is used, and addition energy is 1.2 J/cm². Ultraviolet rays were irradiated for 6 seconds so that it might become, the ultraviolet-rays hardenability constituent was stiffened, it exfoliated from the lens mold, and the prism sheet was obtained. Using the ultraviolet-rays hardenability constituent and prism sheet which were obtained, evaluation of transparency, impregnation workability, a refractive index, brightness, and adhesion was performed, and the result was shown in Table 2.

[0046] Superposition and a 3 moremm stainless plate were laid on top of the lens mold used in the example of comparison 5 example 1 for the polymethylmethacrylate film with a thickness of 0.8mm. Subsequently, after leaving it for 3 hours, having applied [50t] it equally, heating at 180 degrees C, it cooled, exfoliated from the lens mold and the prism sheet was obtained. Using the ultraviolet-rays hardenability constituent and prism sheet which were obtained, evaluation of transparency, impregnation workability, a refractive index, brightness, and adhesion was performed, and the result was shown in Table 2.

[0047]

[Table 1]

	活性エネルギー線硬化性組成物 (g)								透明基材	
	A成分	B成分			C成分		D成分			
	MPSMA	EPM-1	EPM-2	BPA-5	BnSA	CBnSA	TPO	BTPO	HMP0	
実施例 1	45	25	-	-	-	30	2	-	-	P E T
" 2	60	-	20	-	20	-	-	2	-	P E T
" 3	30	-	-	60	-	10	-	-	2	P E T
" 4	50	-	15	-	-	35	-	2	-	P E T
" 5	45	25	-	-	-	30	2	-	-	PMMA
" 6	45	25	-	-	-	30	2	-	-	PC
比較例 1	-	60	-	-	-	40	2	-	-	P E T
" 2	95	-	-	-	-	5	2	-	-	P E T
" 3	50	50	-	-	-	-	2	-	-	P E T
" 4	10	10	-	-	-	80	2	-	-	P E T
" 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PMMA

[0048]

[Table 2]

	透明性	作業性	屈折率	輝度比	密着性
実施例 1	○	○	1.64	1.65	100
" 2	○	○	1.67	1.66	100
" 3	○	○	1.61	1.59	100
" 4	○	○	1.66	1.65	100
" 5	○	○	1.64	1.65	100
" 6	○	○	1.64	1.65	100
比較例 1	○	○	1.59	1.48	100
" 2	×	×	測定不能	測定不能	100
" 3	○	×	1.64	1.61	100
" 4	○	○	1.62	1.51	100
" 5	-	-	1.49	1.39	100

[0049] The cable address which showed front Naka and a compound is as follows.

[0050] MPSMA : A screw Epoxy methacrylate EPM-2 which the sulfide EPM-1:one mol (YD[by Tohto Kasei Co., Ltd.]- 8125) equivalent [of bisphenol A mold epoxy] and 2.1 mol [of methacrylic acids] equivalent was made to react, and compounded it : Tetrabromobisphenol A mold epoxy (Methacryloyl thiophenyl) Epoxy methacrylate BPM-5:2 and 2-screw (4-methacryloyloxy pentaethoxy phenyl) propane BnSA which the one-mol equivalent and the 2.1 mol equivalent of methacrylic acids were made to react, and compounded them (YD[by Tohto Kasei Co., Ltd.]- 360) : 2-benzyl thio ethyl acrylate CBnSA:2- Ethyl methacrylate TPO

(4'-chloro benzyl thio) : 2 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide BTPO : Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) – 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide HMPO : 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propane-1-ON PET : Polyethylene terephthalate film (188 micrometers in thickness, Toyobo Co., Ltd. make A4100) PMMA : the poly methyl meta-crate resin sheet (0.8mm in thickness, the bitter taste rewrite L by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) PC : polycarbonate resin sheet (0.5mm in thickness, Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make)

[0051]

[Effect of the Invention] This invention can offer the back light whose transverse-plane brightness improved while the lens sheet which was excellent in the imprint precision of the thickness control nature of a lens sheet and a lens configuration, and was excellent in transparency, workability, and adhesion is obtained by forming the lens section in the front face of a transparency base material using a specific activity energy-line hardenability constituent.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309923

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 20/38	MNU	C 08 F 20/38	MNU	
20/10	MMC	20/10	MMC	
290/06	MRS	290/06	MRS	
	MRV		MRV	
G 02 B 1/04		G 02 B 1/04		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

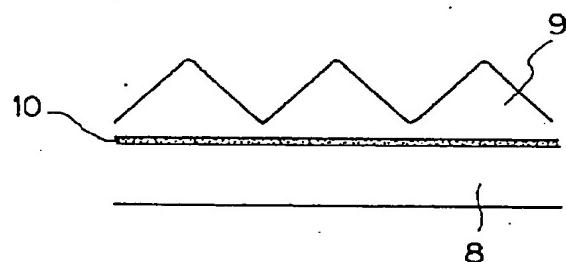
(21)出願番号	特願平8-128848	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成8年(1996)5月23日	(72)発明者	福島 洋 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72)発明者	小並 諭吉 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物、レンズシートおよびパックライト

(57)【要約】

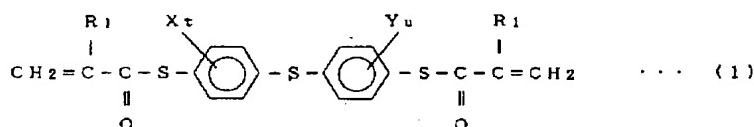
【課題】 透明性、作業性、密着性に優れたレンズシートを提供するとともに、正面輝度の向上したパックライトを提供する。

【解決手段】 透明基材の少なくとも一方の表面に、特定の活性エネルギー線硬化性組成物によってレンズ部が形成されてなるレンズシート、および、該レンズシートを光源に対向する少なくとも一つの入射面および出射面を有する板状の導光体の出射面側に載置したパックライト。



【特許請求の範囲】

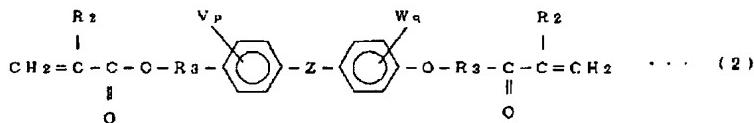
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される化合物



(式中、 R_1 は水素またはメチル基を、 X および Y はメチル基、塩素、臭素またはヨウ素のいずれかを示し、 t および u は0~2の整数である。)

物の少なくとも1種を20~80重量%と、

【化1】

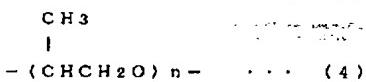


(式中、 R_2 は水素またはメチル基を、 R_3 は次の式(3)~(5)のいずれかを、 V および W はメチル基、塩素、臭素またはヨウ素のいずれかを、 Z は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、次の式(6)または(7)のいずれかを示し、 p および q は0~2の整数である。)

【化3】

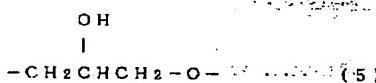
(式中、 m は $0 \sim 7$ の整数である。)

【化4】

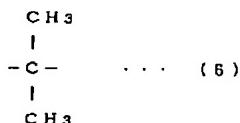


(式中、 n は0~7の整数である。)

【化5】



【化6】



【化7】



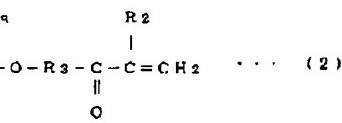
(C) 下記一般式(8)で示される化合物の少なくとも1種を1~50重量%と、

【化8】

【化1】

物の少なくとも1種を10~75重量%と、

【化2】



(式中、 R_4 は水素またはメチル基を、 R_5 は炭素数2~5の直鎖型または分歧型の炭化水素基、 G は水素、フェニル基、塩素、臭素またはヨウ素のいずれかを示し、 i は1~5の整数である。)

(D) 活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤を(A)~(C)成分の合計量100重量部に対して0.01~5重量部とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】 透明基材の少なくとも一方の表面に、請求項1の活性エネルギー線硬化性組成物によってレンズ部が形成されていることを特徴とするレンズシート。

【請求項3】 光源と、該光源に対向する少なくとも一つの入射面および出射面を有する板状の導光体から構成され、請求項2のレンズシートが導光体の出射面側に載置されていることを特徴とするパックライト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示装置、表示板や看板等のパックライト、プロジェクションテレビやマイクロファイエウムリーダー等の投射スクリーンあるいは立体写真等に使用されるプリズムシート、フレネルレンズシート、レンチキュラーレンズシート等のレンズシート、このようなレンズシートを用いたパックライト、レンズシートのレンズ部を構成する活性エネルギー線硬化性組成物に関するものである。

【0002】

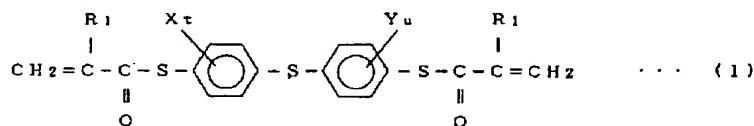
【従来の技術】 液晶表示装置等のパックライトに用いられるプリズムシート、レンチキュラーレンズシート、プロジェクションテレビやマイクロフィルムリーダー等の投射スクリーンも用いられるフレネルレンズシート、レ

ンチキュラーレンズシート、立体写真等に使用されるレンチキュラーレンズシート等のレンズシートとして、レンズパターンの精確な転写性や生産性等の観点から、紫外線硬化性組成物等の活性エネルギー線硬化性組成物を用いてレンズ部を形成したものが使用されてきている。このようなレンズシートは、例えば、透明樹脂フィルムや透明樹脂シート等の透明基材上に活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物からなるレンズ部が一体に形成されている。このようなレンズシートのレンズ部を形成するために使用される活性エネルギー線硬化性組成物としては、透明基材との密着性、レンズ型との剥離性、レンズシートとしての光学特性等の種々の特性が要求される。

【0003】例えば、カラー液晶表示装置を備えた携帯用ノートパソコンや、カラー液晶パネルを使った携帯用液晶TVあるいはビデオ一体型液晶TVなどのバッテリー駆動製品においては、液晶表示装置の消費電力がバッテリー駆動時間を伸ばすための障害になっている。中でも、液晶表示装置に使われているバックライトの消費電力の割合は大きく、この消費電力をできる限り低く抑えることがバッテリー駆動時間を伸ばし、上記製品の実用価値を高める上で重要な課題とされている。しかし、バックライトの消費電力を抑えることによって、バックライトの輝度を低下させたのでは液晶表示が見難くなり好ましくない。そこで、バックライトの輝度を犠牲することなく消費電力を抑えるために、バックライトの光学的な効率を改善するために、片面にプリズム列やレンチキュラー列等のレンズ列を多数形成したレンズシートを、導光体の出射面側に載置したバックライトが提案されている。

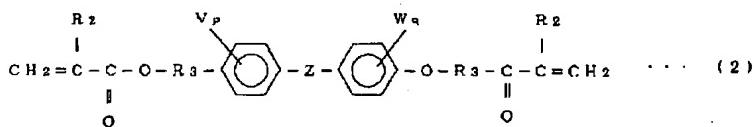
【0004】

【発明が解決しようとする課題】このようなレンズシートとしては、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネート等の熱可塑性透明樹脂からなるシートの表面にプレス加工によってレンズ列を形成したり、ポリエステルやポリカーボネート等の透明シートの表面に紫外線等の活性エネルギー線硬化性組成物によってレンズ列を形成し



【0010】(式中、R₁は水素またはメチル基を、XおよびYはメチル基、塩素、臭素またはヨウ素のいずれかを示し、tおよびuは0~2の整数である。)

(B) 下記一般式(2)で示される化合物の少なくとも



たレンズシートが使用されていた。しかし、熱可塑性透明樹脂からなるシートの表面にプレス加工によってレンズ列を形成したレンズシートでは、屈折率、透明性、表面反射率や強度のバランスをとることが困難であり、十分な正面輝度の向上を達成できるものではなかった。

【0005】また、レンズシートは、導光体からの出射光を屈折作用によって正面方向に出射光を向けることによって、正面輝度を向上させバックライトの光学的な効率を向上させる目的で使用されるものであり、その正面輝度の向上効果はレンズシートの屈折率に依存するため、屈折率の高い活性エネルギー線硬化性組成物を使用してレンズシートのレンズ部を形成することが提案されている。しかしながら、屈折率の高い材料を使用した場合には、光線透過率が低くなったり、入射光の表面反射率が高くなるために、必ずしも十分な正面輝度の向上を達成できるものではなかった。

【0006】そこで、本発明の目的は、レンズシートとしての光線透過率の低下や表面反射率の増加を抑制して、屈折率、透明性、表面反射率や強度のバランス性に優れた活性エネルギー線硬化性組成物を提供し、正面輝度の高いレンズシートおよびバックライトを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記のような従来のバックライトの問題点に鑑みて、特定の活性エネルギー線硬化性組成物によってレンズシートのレンズ部を構成することによって、屈折率、透明性、表面反射率や強度のバランス性に優れ、光線透過率の低下や表面反射率の増加を招くことなく、正面輝度の高いレンズシートおよびバックライトが得られることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】すなわち、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、(A)下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種を20~80重量%と、

【0009】

【化9】

1種を10~75重量%と、

【0011】

【化10】

【0012】(式中、R₂は水素またはメチル基を、R₃は次の式(3)～(5)のいずれかを、VおよびWはメチル基、塩素、臭素またはヨウ素のいずれかを、Zは-CH₂-、-S-、次の式(6)または(7)のいずれかを示し、pおよびqは0～2の整数である。)

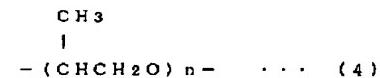
【0013】

【化11】

【0014】^{C H₂ C H₂ V, W_p, q} (式中、mは0～7の整数である。)

【0015】

【化12】



【0016】(式中、nは0～7の整数である。)

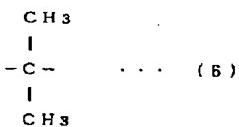
【0017】

【化13】



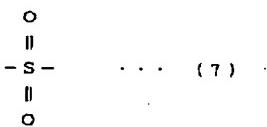
【0018】

【化14】



【0019】

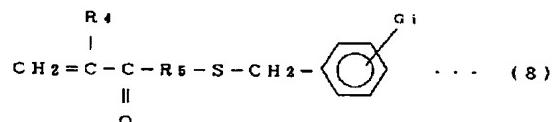
【化15】



【0020】(C)下記一般式(8)で示される化合物の少なくとも1種を1～50重量%と。

【0021】

【化16】



【0022】(式中、R₄は水素またはメチル基を、R₅は炭素数2～5の直鎖型または分岐型の炭化水素基、G_iは水素、フェニル基、塩素、臭素またはヨウ素のいずれかを示し、iは1～5の整数である。)

(D)活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤を(A)～(C)成分の合計量100重量部に対して0.01～5重量部とを含有することを特徴とするものである。

る。

【0023】また、本発明のレンズシートは、透明基材の少なくとも一方の表面に、上記のような活性エネルギー線硬化性組成物によってレンズ部が形成されていることを特徴とするものである。さらに、本発明のパックライトは、光源と、該光源に対向する少なくとも一つの入射面および出射面を有する板状の導光体から構成され、上記のようなレンズシートが導光体の出射面側に載置されていることを特徴とするものである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、図1に示したパックライトに使用されるプリズムシート1等のレンズシートに適したものである。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、図2に示したように、透明シート8の少なくとも一方の面にレンズ部9が形成されてなるレンズシート1において、そのレンズ部9を構成するものである。本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、次の(A)～(D)の成分を含有してなる組成物である。

【0025】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に使用される(A)成分は、前記一般式(1)で示される化合物であり、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の透明性を低下させることなく屈折率を高めるための成分である。前記一般式(1)で示される化合物の具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビス(4-アクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビス(4-メタクリロイルチオ-3, 5-ジクロロフェニル)スルフィド、ビス(4-アクリロイルチオ-3, 5-ジクロロフェニル)スルフィド、ビス(4-メタクリロイルチオ-3, 5-ジプロモフェニル)スルフィド、ビス(4-メタクリロイルチオ-3, 5-ジメチルフェニル)スルフィド、ビス(4-アクリロイルチオ-3, 5-ジメチルフェニル)スルフィド等が挙げられ、中でもビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィドが特に好ましい。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0026】本発明において、(A)成分は、(A)～(B)成分中に20～80重量%の範囲で使用され、好ましくは25～70重量%の範囲、さらに好ましくは30～60重量%の範囲である。これは、(A)成分が20重量%未満であると、レンズシートのレンズ部の屈折率が低下する傾向にあり、レンズシートによる輝度向上効果を十分に達成することができないためであり、逆に80重量%を超えるとレンズ部の透明性や機械的強度が低下したり、レンズ型への注入作業性が低下する傾向にあるとともに、貯蔵中に常温で固体である(A)成分の析出が起こり組成変化を起こしやすい傾向にあるためである。

【0027】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に使用される(B)成分は、前記一般式(2)で示される化合物であり、活性エネルギー線硬化性組成物より形成したレンズ部の屈折率を高めるとともに、機械的強度を向上させるための成分である。本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いてレンズ部を賦型する際には、レンズ部のレンズ形状を精確に転写し、その厚さを均一とすることが必要であるため、(B)成分としては常温で液体で、粘度が低いものが好ましい。また、(B)成分は、常温で固体である(A)成分を効率よく溶解できるものが好ましい。

【0028】前記一般式(2)で示される化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペントエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-プロパン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-メタン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-メタン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-スルファン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペントエトキシフェニル)-スルファン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-スルフィド、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペントエトキシフェニル)-スルフィド、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-スルフィド、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペントエトキシフェニル)-スルフィド等のエステルモノマー、ビスフェノールA型エポキシ化合物とメタクリル酸との反応物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物とメタクリル酸との反応物、ビスフェノールF型エポキシ化合物とメタクリル酸との反応物、ビスフェノールS型エポキシ化合物とメタクリル酸との反応物等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0029】これら(B)成分の中でも、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシ

フェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)-プロパン、ビスフェノールA型エポキシ化合物とメタクリル酸との反応物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物とメタクリル酸との反応物が特に好ましい。

【0030】本発明において、(B)成分は、(A)～(C)成分中に10～75重量%の範囲で使用され、好ましくは15～70重量%の範囲、さらに好ましくは20～50重量%の範囲である。これは、(B)成分が10重量%未満であると、レンズシートのレンズ部の透明性や機械的強度が低下する傾向あるとともに、貯蔵中に常温で固体である(A)成分の析出が起こり組成変化を起こしやすい傾向にあるためである。逆に、(B)成分が75重量%を超えると、レンズシートのレンズ部の屈折率が低下する傾向にあり、レンズシートによる輝度向上効果を十分に達成することができないためである。

【0031】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に使用される(C)成分は、前記一般式(8)で示される化合物であり、活性エネルギー線硬化性組成物の粘度や屈折率等の調整を行うための成分である。本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いてレンズ部を賦型する際には、レンズ型への注入作業性、レンズ形状を転写性、レンズ部の厚さコントロール性等の観点から、(C)成分としては常温で液体で、粘度が低いものが好ましい。また、(C)成分は、常温で固体である(A)成分の溶解性に優れたもの、形成するレンズ部の屈折率を高める効果が大きいものが好ましい。

【0032】前記一般式(8)で示される化合物の具体例としては、ベンジルチオエチル(メタ)アクリレート、ベンジルチオプロピル(メタ)アクリレート、ベンジルチオ-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、ベンジルチオ-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、ベンジルチオブチル(メタ)アクリレート、ベンジルチオ-1-メチルプロピル(メタ)アクリレート、ベンジルチオ-3-メチルプロピル(メタ)アクリレート、ベンジルチオベンチル(メタ)アクリレート、ベンジルチオ-2, 2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジルチオ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジルチオ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジルチ

オ) -1-メチルエチル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジルチオ)-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジルチオ)ブチル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジル)-1-メチルプロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジル)-3-メチルプロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジル)ベンチル(メタ)アクリレート、2-(4'-クロロベンジル)-2,2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でもベンジルチオエチルメタクリレート、ベンジルチオエチルアクリレート、2-(4'-クロロベンジルチオ)エチルメタクリレート、2-(4'-クロロベンジルチオ)エチルアクリレートが特に好ましい。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0033】本発明において、(C)成分は、(A)～(C)成分中に1～50重量%の範囲で使用され、好ましくは5～45重量%の範囲、より好ましくは10～40重量%の範囲である。これは、(C)成分が1重量%未満であると、活性エネルギー線硬化性組成物の粘度や屈折率を十分に調整することができない傾向にあり、レンズ型への注入作業性が低下したり、透明基材とレンズ部との密着性が低下したり、十分に屈折率を高めることができなかつたりする傾向にあるためであり、逆に50重量%を超えると形成したレンズ部の屈折率や機械的強度が低下したり、透明基材とレンズ部との密着性が低下する傾向にあるためである。本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、上記のような(A)～(C)成分を併用することにより、硬化物の透明性を低下させることなく、屈折率を高めることができ、生産性も向上できるものであり、特に、プリズムシート、フレネルレンズシート、レンチキュラーレンズシート等のレンズシートのレンズ部を構成する材料として適しているものである。

【0034】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に使用される活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(D)としては、紫外線等に代表される活性エネルギー線に感応してラジカルを発生する化合物であれば、特に限定されるものではなく、公知の重合開始剤を使用することができる。(D)成分の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソブロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1等のカルボニル化合物、テトラメ

チルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルfosfinオキサイド等のアシルfosfinオキサイド、カンファーキノン、ビス(シクロペントタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロー-3-(ピル-1-イル)チタニウム等の可視光線感応性のラジカル重合開始剤等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0035】中でも、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルfosfinオキサイドが特に好ましい。本発明において、(D)成分は、(A)～(C)成分の合計量100重量部に対して0.01～5重量部の範囲で使用され、好ましくは0.02～3重量部の範囲である。これは、(D)成分が0.01重量部未満では、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が不十分となる傾向にあり、逆に5重量部を超えると形成したレンズ部が黄変する傾向にあるためである。

【0036】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、上記(A)～(D)成分以外にも、(A)成分の溶解性を向上させたり、透明基材との密着性を向上させる等の目的で、本発明の効果を損なわない範囲内で脂肪族、脂環族、芳香族骨格の単官能あるいは多官能(メタ)アクリレート化合物、その他のラジカル重合官能基を有する化合物を使用することもできる。例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-フェニルプロパン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシルキ含有(メタ)アクリル酸エステルとポリイソシアネートから合成されたウレタンポリ(メタ)アクリレート、ステレン、ジビニルベンゼン、クロロステレン、ジブロモステレン、2-(4-ビニルベンジルチオ)-エタノール等のステレン類、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)等のアリル化合物、ジベンジルスマレート、ジブチルスマレート等のマル酸誘導体等が挙げられる。さらに、必要に応じて、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、ブルーイング酸、顔料、沈降防止

剤、消泡剤、帯電防止剤、防塵剤等の種々の添加剤を使用することもできる。

【0037】本発明のレンズシート1は、図2に示したように、透明基材8とその少なくとも一方の面上に上記のような活性エネルギー線硬化性組成物で形成されたレンズ部9とから構成される。レンズシート1を構成する透明基材8は、紫外線、電子線等の活性エネルギー線を透過する材料であれば特に限定されず、柔軟な硝子板等を使用することもできるが、ポリエスチル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリメタクリルイミド系樹脂等の透明樹脂シートやフィルムが好ましい。特に、レンズ部9の屈折率よりも屈折率が低く、表面反射率の低いポリメチルメタクリレート、ポリメチラクリレートとポリフッ化ビニリデン系樹脂との混合物、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエスチル系樹脂からなるものが好ましい。透明基材8の厚さは、その用途によっても異なるが、 $100\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ mm}$ 程度の範囲のものが使用される。特に、バックライトに使用されるレンズシート1においては、 $100\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さの透明基材8が好適である。なお、透明基材8には、活性エネルギー線硬化性組成物で形成されたレンズ部9と透明基材8との密着性を向上させるために、その表面にアンカーコート処理層10を形成しておくことが好ましい。

【0038】本発明のレンズシート1において、透明基材8の表面に形成されるレンズ部9には、その目的に応じて、プリズム列が平行に多数形成されたプリズム面、リニアあるいはサイキュラーフレネルレンズが形成されたフレネルレンズ面、断面半円状あるいは半梢円状等のレンチキュラーレンズが平行に多数形成されたレンチキュラーレンズ面や波型レンズ面等の種々のレンズ面が形成される。これらレンズ面は、透明基材8の両表面に同一または異なるレンズ面を形成することもできる。また、本発明のレンズシート1においては、レンズ部9の厚さは $10\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 程度、レンズ列のピッチは $30\text{ }\mu\text{m}\sim 0.5\text{ mm}$ 程度とすることが好ましい。さらに、バックライト等のプリズムシート1においては、プリズム列2の頂角は、プリズムシート1の使用形態によつても異なるが、 $50\sim 150^\circ$ の範囲内とすることが好ましい。活性エネルギー線硬化性組成物から形成されたレンズ部9は、バックライトの輝度の向上、プロジェクションテレビのコンパクト化のための投射距離の短縮等の点から、高い屈折率を有するものが好ましく、具体的には、その屈折率が 1.60 以上、さらに好ましくは 1.63 以上である。

【0039】本発明のレンズシート1は、透明フィルムあるいはシート等の透明基材8上に、前述のような活性エネルギー線硬化性組成物を用いてレンズ部9を形成することによって製造される。まず、所定のレンズパターンを形成したレンズ型に活性エネルギー線硬化型樹脂液

を注入し、透明基材を重ね合わせる。次いで、透明基材8を通して紫外線、電子線等の活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性組成物を重合硬化して、レンズ型から剥離してレンズシート1を得る。レンズパターンを形成したレンズ型は、アルミニウム、黄銅、銅等の金属製の型、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、AB S樹脂、フッ素樹脂、ポリメチルベンゼン樹脂等の樹脂型等が使用され、これらにメッキを施したもの、金属粉を混合したもの等も使用される。活性エネルギー線発光光源としては、化学反応用ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、可視光ハロゲンランプ等が使用される。活性エネルギー線の照射量としては、 $200\sim 600\text{ nm}$ の波長の積算エネルギーが $0.1\sim 50\text{ J/cm}^2$ となる程度とすることが好ましい。また、活性エネルギー線の照射雰囲気としては、空气中でのよいし、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下でもよい。

【0040】本発明のバックライトは、図1に示したように、導光体7の一方の端面（入射面）に蛍光灯等の光源5を配置し、導光体7の入射面と略垂直な出射面上に、前記のようにして得られたプリズム列2が平行に多数形成されたレンズシート1を載置して構成される。光源5および導光体7の入射面は、内側に反射剤を塗布したケースやフィルム6で覆うように構成されている。また、導光体7には、通常、出射面上に拡散シート4を介してプリズム列2が形成されたレンズシート1が載置され、出射面と反対側の面には、反射フィルム等によって反射層3が形成される。レンズシート1の導光体7への載置方向は、そのレンズ面が上側または下側のいずれの方向となるように載置することができ、導光体7やバックライト等の特性によって適宜選択される。本発明のバックライトにおいては、複数枚のレンズシート1を積層して使用してもよい。この場合、それぞれのレンズシート1のレンズ列2が角度をなしてまたは平行するように積層して使用される。本発明のバックライトにおいては、少なくとも一枚のレンズシートのレンズ列2が光源5と平行となるように載置することが好ましい。

【0041】本発明のバックライトにおいては、図1に示した構成に限定されるものではなく、使用目的等に応じて種々の構成とすることができる。例えば、光源5は導光体7の少なくとも1つの端部に配置されればよいが、必要に応じて、複数個の光源5を配置することもできる。また、導光体7の出射面あるいはその反対面を拡散面あるいはレンズ面に形成してもよいし、印刷等によって導光体7の出射面全体から均一に光線が射出するような光量調整機構を施してもよい。さらに、導光体7の形状は、シート状、断面楔状、船型等の種々の形状のものを使用することができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す

る。実施例において、活性エネルギー線硬化性組成物の透明性は、得られた組成物を目視にて観察して、次の基準で評価した。

○：透明である。

×：渦りがあり、白濁している。

活性エネルギー線硬化性組成物の注入作業性は、組成物の金型への注入作業、透明基材のラミネート作業について、次の基準で評価した。

○：注入およびラミネートの作業性がよい。

×：注入およびラミネートの際に泡等の巻き込みが起こる。

【0043】レンズ部の屈折率は、直径65mm、厚さ3mmの2枚のガラス板を1mmの間隙を設けてポリエスチルテープで外周を固定した中に、得られた活性エネルギー線硬化性組成物を注入して、6.4kw(80W/cm)の高圧水銀ランプを用いて紫外線を50秒間照射し、10J/cm²の紫外線を照射して硬化させ樹脂板を製造する。得られた樹脂板を、アッペル屈折率計を用いてナトリウムD線光源による20℃での屈折率を測定した。

【0044】バックライトの輝度は、得られたレンズシートを、図1に示したように、冷陰極管を配置したアクリル樹脂製導光体の出射面上に拡散フィルムを介して載置し、バックライトの真上1mのところに輝度計（トプコン社製BM7型）をセットして輝度を測定し、レンズシート使用しない場合の輝度を1とした時の輝度比で示した。プリズムシートの透明基材とレンズ部との密着性は、レンズ面にカミソリで透明基材まで達する傷を1.5mm間隔で縦横に11本づつ付け、100個のます目

を形成した。その後、幅25mmのセロハンテープをレンズ面に密着させて、急激にセロハンテープを剥がし、その時の剥がれなかったます目を数えた。

【0045】実施例1～6、比較例1～4

表1に示した化合物を混合した後、50℃で攪拌して均一な混合液（紫外線硬化性組成物）を得た。得られた混合液を、ピッチ50μm、頂角95°のプリズム列を平行に多数形成したレンズパターンを有する黄銅製の略A4サイズのレンズ型に注入し、レンズ型全面に展延した後、表1に示した略A4サイズの透明基材を重ね合わせた。次いで、透明基材の上方300mmの位置に設置した6.4kw(80W/cm)の高圧水銀ランプを用いて、積算エネルギーが1.2J/cm²となるように6秒間紫外線を照射して、紫外線硬化性組成物を硬化させ、レンズ型から剥離してプリズムシートを得た。得られた紫外線硬化性組成物、プリズムシートを用いて、透明性、注入作業性、屈折率、輝度および密着性の評価を行い、その結果を表2に示した。

【0046】比較例5

実施例1で使用したレンズ型に、厚さ0.8mmのポリメチルメタクリレートフィルムを重ね合わせ、さらに3mmのステンレス板を重ね合わせた。次いで、180℃に加熱しながら50tの荷重を均等にかけて3時間放置した後、冷却してレンズ型から剥離して、プリズムシートを得た。得られた紫外線硬化性組成物、プリズムシートを用いて、透明性、注入作業性、屈折率、輝度および密着性の評価を行い、その結果を表2に示した。

【0047】

【表1】

	活性エネルギー線硬化性組成物(g)									透明基材	
	A成分		B成分			C成分		D成分			
	MPSMA	EPM-1	EPM-2	BPA-5	BnSA	CBnSA	TPO	BTPO	HMP0		
実施例1	45	25	-	-	-	30	2	-	-	PET	
# 2	60	-	20	-	20	-	-	2	-	PET	
# 3	30	-	-	60	-	10	-	-	2	PET	
# 4	50	-	15	-	-	35	-	2	-	PET	
# 5	45	25	-	-	-	30	2	-	-	PMMA	
# 6	45	25	-	-	-	30	2	-	-	PC	
比較例1	-	60	-	-	-	40	2	-	-	PET	
# 2	95	-	-	-	-	5	2	-	-	PET	
# 3	50	50	-	-	-	-	2	-	-	PET	
# 4	10	10	-	-	-	80	2	-	-	PET	
# 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PMMA	

【0048】

【表2】

	透明性	作業性	屈折率	輝度比	密着性
実施例 1	○	○	1.64	1.65	100
" 2	○	○	1.67	1.66	100
" 3	○	○	1.61	1.59	100
" 4	○	○	1.66	1.65	100
" 5	○	○	1.64	1.65	100
" 6	○	○	1.64	1.65	100
比較例 1	○	○	1.59	1.46	100
" 2	×	×	測定不能	測定不能	100
" 3	○	×	1.64	1.61	100
" 4	○	○	1.62	1.51	100
" 5	-	-	1.49	1.39	100

【0049】表中、化合物を示した略号は以下の通りである。

【0050】MPSMA：ビス（メタクリロイルチオフェニル）スルフィド

EPM-1：ビスフェノールA型エポキシ（東都化成社製YD-8125）1モル当量とメタクリル酸2.1モル当量とを反応させて合成したエポキシメタクリレート

EPM-2：テトラブロモビスフェノールA型エポキシ（東都化成社製YD-360）1モル当量とメタクリル酸2.1モル当量とを反応させて合成したエポキシメタクリレート

BPM-5：2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシペントエトキシフェニル）プロパン

BnSA：2-ベンジルチオエチルアクリレート

CBnSA：2-(4'-クロロベンジルチオ)エチルメタクリレート

TPO：2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド

BTPO：ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルfosfinオキサイド

HMPO：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

PET：ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ188μm、東洋紡社製A4100）

PMMA：ポリメチルメタクリレート樹脂シート（厚さ

0.8mm、三菱レイヨン社製アクリライトL）

P.C.：ポリカーボネート樹脂シート（厚さ0.5mm、三菱瓦斯化学社製）

【0051】

【発明の効果】本発明は、特定の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて、透明基材の表面にレンズ部を形成することによって、レンズシートの厚さコントロール性およびレンズ形状の転写精度に優れ、透明性、作業性、密着性に優れたレンズシートが得られるとともに、正面輝度の向上したパックライトを提供することができるものである。

【図面の簡単な説明】

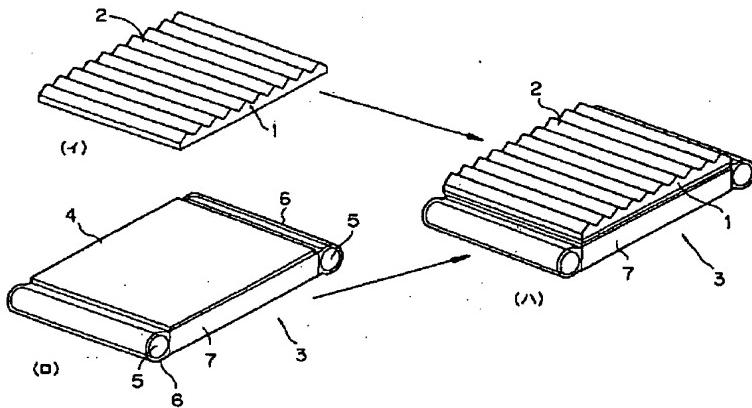
【図1】：本発明のパックライトの構成例を示す斜視図である。

【図2】：本発明のプリズムシートを示す断面図である。

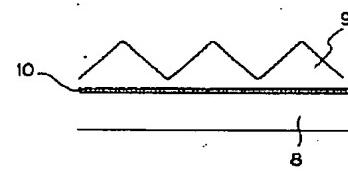
【符号の説明】

- 1 . . . レンズシート
- 2 . . . レンズ列
- 3 . . . 反射層
- 4 . . . 拡散シート
- 5 . . . 光源
- 6 . . . 被覆反射フィルム
- 7 . . . 導光体
- 8 . . . 透明基材
- 9 . . . レンズ部
- 10 . . . アンカーコート処理層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 02 B 5/02

G 02 F 1/1335

識別記号

序内整理番号

F I

G 02 B 5/02

G 02 F 1/1335

技術表示箇所

B

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073131

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl. C08F 20/38
C08F 2/38
C08F 28/02
G02B 1/04
G02B 5/04
G02C 7/02

(21)Application number : 05-158594 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.06.1993 (72)Inventor : IGUCHI YUICHIRO
BABA SETSUO
OKA KOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 04172793 Priority date : 30.06.1992 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF SULFUR-CONTAINING TRANSPARENT POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject lightweight, low-discolored polymer with high refractive index by incorporating specific compound(s) in a composition containing a sulfur-contg. (meth)acrylate-based monomer followed by radical polymerization.

CONSTITUTION: A (meth)acrylate-based monomer containing in the molecule sulfur (pref. thiomethacrylate group-contg. monomer) is incorporated with (B) 0.1-7wt.% (based on the whole composition) of at least one compound selected from radical chain transfer-natured compounds and radical-trapping compounds (pref. mercapto group-contg. compound) (esp. pref. 1-5wt.% of mercaptan-based compound(s) and 0.1-1wt.% of phenolic OH-contg. compound(s)), (C) as necessary, ≤50wt.% of another radical-polymerizable monomer (e.g. divinylbenzene), and (D) a photopolymerization initiator such as benzophenone-based compound or a thermal polymerization initiator such as peroxide-based compound. The resulting composition is then subjected to radical polymerization to give the objective lightweight, low-discolored polymer with high refractive index.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2871398

[Date of registration] 08.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 08.01.2003

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73131

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 20/38	MMU	7242-4J		
2/38	MCN	7442-4J		
28/02	MNR	7242-4J		
G 02 B 1/04		7132-2K		
5/04	E	9224-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-158594	(71)出願人 000003159 京レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日 平成5年(1993)6月29日	(72)発明者 井口 雄一郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 京レ株式会社滋賀亭業場内
(31)優先権主張番号 特願平4-172793	(72)発明者 馬場 篤雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 京レ株式会社滋賀亭業場内
(32)優先日 平4(1992)6月30日	(72)発明者 岡 桂一郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 京レ株式会社滋賀亭業場内
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

(54)【発明の名称】 含硫黄透明ポリマーの製造方法

(57)【要約】

【構成】分子内に硫黄を含む(メタ)アクリレート系モノマーを含む組成物を重合する透明ポリマーの製造方法において、ラジカル連鎖移動性の化合物およびラジカル捕獲性化合物から選ばれる一種以上の化合物を全組成物中0.1~7.0重叠%含む組成物を、ラジカル重合することを特徴とする含硫黄透明ポリマーの製造方法。

【効果】合成後のポリマーの着色が少なく、全光線透過率が高く、かつ使用中に変色しにくい、高屈折率、軽量のポリマーを提供することができる。

(2)

特開平6-73131

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に硫黄を含む(メタ)アクリレート系モノマーを含む組成物を重合する透明ポリマーの製造方法において、ラジカル連鎖移動性の化合物およびラジカル捕獲性化合物から選ばれる一種以上の化合物を全組成物中(0.1~7.0)重合%含む組成物を、ラジカル重合することを特徴とする含硫黄透明ポリマーの製造方法。

【請求項2】分子内に硫黄を含む(メタ)アクリレート系モノマーが分子内に1個以上のチオールメタクリレート基を含むモノマーであることを特徴とする請求項1記載の含硫黄透明ポリマーの製造方法。

【請求項3】ラジカル連鎖移動性の化合物が、メルカブト基を有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の含硫黄透明ポリマーの製造方法。

【請求項4】ラジカル連鎖移動性の化合物およびラジカル捕獲性化合物から選ばれる化合物として、メルカブト基を有する化合物と、フェノール性OH基を有する化合物とを用いることを特徴とする請求項1記載の含硫黄透明ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、矯正用レンズ、サングラスレンズ、ファッショングレンズ、カメラ用レンズ、光学器具用レンズ、プリズムなどプラスチックレンズに代表される光学用途に好ましく用いられる透明ポリマーを製造する方法に関するものである。

【0002】また光学物品の接着に用いる接着剤としても有用な透明ポリマーを製造する方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】オレフィン系熱硬化性樹脂は一般的に耐熱性・耐薬品性に優れている。

【0004】眼鏡レンズ等の光学用途には、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートが幅広く用いられているものの、レンズを薄型・軽量化する上で、低い屈折率が問題となっている。

【0005】この問題を解決するために、硫黄原子を含む樹脂(特開昭63-316766号公報や特開昭63-162671号公報や特開昭63-188660号公報等)が提案されている。

【0006】また、特開平2-158612号公報には、屈折率1.62~1.64の樹脂が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、硫黄原子を含むモノマーをラジカル重合して樹脂を製造した場合、重合時に発生するラジカルと重合発熱から、得られる樹脂が着色したり、内部歪を有するなど、光学用途に用いる上で致命的な欠陥になることがあった。

【0008】本発明は、硫黄原子を含む(メタ)アクリ

レート系モノマーから透明性ポリマーを得る方法を脱意検討した結果、重合時の着色が少なく(即ち色相の改善された)、使用状況下での変形が起こりにくく、可視光線透過率の高い、高屈折率で軽量の含硫黄透明ポリマーを製造する方法を見い出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子内に硫黄を含む(メタ)アクリレート系モノマーを含む組成物を重合する透明ポリマーの製造方法において、ラジカル連鎖移動性の化合物およびラジカル捕獲性化合物から選ばれる一種以上の化合物を全組成物中(0.1~7.0)重合%含む組成物を、ラジカル重合することを特徴とする含硫黄透明ポリマーの製造方法にかかる。

【0010】本発明で用いられる分子内に硫黄原子を含む(メタ)アクリレート系モノマーにおいて、硫黄原子は1個以上含まれていればよく、硫黄原子とヒドロキシ基を含む化合物やメルカブト基を含む化合物と(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ハライドをアルカリや酸の存在下で反応させることによって得られる。

【0011】本発明で用いられる分子内に1個以上の硫黄原子を含む(メタ)アクリレート系モノマーとしては、具体的には、以下に示す化合物が挙げられる。

【0012】まず、(メタ)アクリレート基を1つ持つ化合物の例を以下に挙げる。

【0013】メチルメルカブタン、エチルメルカブタン、チオフェノール、メルカブトエチレンオキシベンゼン、メルカブトプロピレンオキシベンゼン、メルカブトエチレンチオメチレンベンゼン、メルカブトプロピレンチオメチレンベンゼン、ヒドロキシエチレンチオベンゼン、ヒドロキシプロピレンチオベンゼン、ヒドロキシエチレンチオメチレンベンゼン、ヒドロキシプロピレンチオメチレンベンゼンなどの(メタ)アクリレート化合物及びこれらの化合物のベンゼン環のかわりにナフタレン環やジフェニル環で置換したものなどである。

【0014】また、本発明で用いられる分子内に1個以上の硫黄原子を含む(メタ)アクリレート系モノマーのうち(メタ)アクリレート基を2つ以上持つ化合物の例を以下に挙げる。

【0015】1,2-ジメルカブトエタン、1,3-ジメルカブトプロパン、1,4-ジメルカブトブタン、2-メルカブトエタノール、メルカブトエチルスルフィド、メルカブトエチルエーテル、ヒドロキシエチルスルフィド、ベンタエリスリトリールテトラキシオグリコレート、ベンタエリスリトリールテトラキシオブロピオネート、4,4'-ヒドロキシフェニルスルフィド、1,4-ビス(ヒドロキシエチレンチオ)ベンゼン、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-*t*-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、1,2-ビス(メルカブトメチレン)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチレン)

(3)

特開平6-73131

3

ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトメチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチレン）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトエチレン）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトエチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,2-ビス（2-メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,4-ビス（2-メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,2-ビス（2-メルカブトエチレンチオメチレン）ベンゼン、1,3-ビス（2-メルカブトエチレンチオメチレン）ベンゼン、1,4-ビス（2-メルカブトエチレンチオメチレン）ベンゼン、4,4'-チオジチオフェノール、4,4'-ビフェニルジチオール、1,2-ビス（メルカブトメチレンオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトメチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトメチレンオキシ）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチレンオキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトエチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトエチレンオキシ）ベンゼン、1,4-ビス（ヒドロキシエチレンチオ）ベンゼン、1,4-ビス（2-ヒドロキシエチレンチオメチレン）ベンゼン、1,4-ビス（2-メルカブトエチレンオキシメチレン）ベンゼン、1,3,5-トリメルカブトベンゼンなどの（メタ）アクリレート化合物である。

【0016】なほ、本発明に用いる（メタ）アクリレート化合物としては、高屈折率の樹脂が得られるという点から、チオール（メタ）アクリレート基を有する化合物が好ましい。また、硬度が高く、熱軟化しにくいポリマーを得るために、（メタ）アクリレート基を2つ以上持つ化合物であることが好ましい。

【0017】本発明の検討過程で、上記した分子内に1個以上の硫黄原子を含む（メタ）アクリレート系モノマーは、通常のラジカル重合を行った場合、重合後のポリマーが黄味ないし赤味に着色しやすく、色相の均一なものを安定して製造することが困難であることがわかった。

【0018】そのため、本発明において、モノマーに連鎖移動性化合物およびラジカル捕獲性化合物から選ばれる1種以上の化合物を加える方法で、重合後のポリマーの色相を安定して改善できることを見出した。

【0019】本発明で用いられる連鎖移動性化合物およびラジカル捕獲性化合物の例を以下に挙げる。

【0020】エチルメルカブタン、ヘキシルメルカブタン、オクチルメルカブタン、ドデシルメルカブタン、ステアリルメルカブタン、メルカブトエタノール、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,12-ドデカンジチオール、メルカブトメチルスルフィド、2-メルカブトエチルスルフィド、3-メルカブトプロビルスルフィド、6-メルカブトヘキシリスルフィド、1,2-ビス-2-メルカブトエチルチオエタ

4

ン、1,2-ビス-3-メルカブトプロビルチオエタン、1,3-ビス-2-メルカブトエチルチオプロパン、1,4-ビス-2-メルカブトエチルチオブタン、1,6-ビス-2-メルカブトエチルチオヘキサン、ビス-2-（2-メルカブトエチルチオ）エチルスルフィド、2-メルカブトエチルエーテル、3-メルカブトプロビルエーテル、6-メルカブトヘキシリエーテル、1,4-シクロヘキサンジチオール、ビス-2-メルカブトエトキシメタン、1,2-ビス-2-メルカブトエトキシエタン、ビス-2-（2-メルカブトエトキシ）エチルエーテル、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-テトラ-1,2-ベンゼンジチオール、1,2-ビス（メルカブトメチレン）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトエチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチレン）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトエチレン）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,2-ビス（2-メルカブトエチレンチオ）ベンゼン、1,3-ビス（2-メルカブトエチレンチオメチレン）ベンゼン、1,3,5-トリメルカブトベンゼンなどの（メタ）アクリレート化合物である。

【0021】ジエチルジスルフィド、ジブロビルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジヘキシルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジデシルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、p,p'-ジトリルトリスルフィド、ジベンジルテトラスルフィドなどジスルフィド系、トリスルフィド

(4)

特開平6-73131

5

系、テトラスルフィド系化合物である。

【0022】酢酸アリル、プロピオン酸アリル、アリルエチルカーボネート、ラウリン酸アリル、安息香酸アリル、アリルメチルエーテル、アリルスルフィド、ジエチレングリコールジアリルカーボネート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルフタレートなどアリル系化合物である。

【0023】2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、4-メトキシフェノール、4-t-ブチルカテコール、ハイドロキノンなどのフェノール性OH基を持ついわゆる重合禁止剤または酸化防止剤である。

【0024】ブチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ドデシルアルデヒド、ステアリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンジルアルデヒドなどアルデヒド系化合物である。

【0025】ベンジルアルコール、ビニルベンジルアルコール、2-フェニル-2-プロパノール、3,4-ジメチルベンジルアルコール、p-t-ブチルベンジルアルコールなどベンジルアルコール系化合物である。

【0026】四塩化炭素、四臭化炭素、四ヨウ化炭素など脂肪族ハログン化炭素系化合物である。

【0027】ニトロベンゼン、ニトロソベンゼンのよう*

*な芳香族ニトロまたはニトロソ系化合物である。

【0028】これらの化合物のうち、本発明に特に好適に使用されるものは、メルカプタン系化合物である。

【0029】また、メルカプタン系化合物とフェノール性OH基を持つ化合物を併用することによって、さらに樹脂の透明性が向上することがわかった。

【0030】本発明で使用し得る連鎖移動性化合物およびラジカル捕縛性化合物の使用量については、そのなかから選ばれる一種以上の化合物の合計量で、0.1重置%以上であることが好ましく、さらには、1.0重置%以上であることが好ましい。使用量が1重置%未満のときには、重合後のポリマーの色相を改善することができにくくなる。また、本発明で使用し得る連鎖移動性化合物およびラジカル捕縛性化合物は、その使用量が多くなると、重合後のポリマーの機械特性を低下させたり、使用中にブリードアウトする可能性があるので、7.0重置%以下であることが好ましく、さらには、この際、加える化合物のメルカブト基とフェノール性OH基の合計モル数が(メタ)アクリレート基のモル数に対して、以下の比率であることがより好ましい。

【0031】

【数1】

$$0.01 \leq \frac{(メタ)アクリレート基のモル数}{(メルカブト基のモル数) + (フェノール性OH基のモル数)} \leq 0.07$$

この場合に用いるメルカブタン系化合物は1.0~5.0重置%、フェノール性のOH基を有する化合物は、0.1~1.0重置%用いることが好ましい。

【0032】また、分子内に1個以上の硫黄を含む(メタ)アクリレート系モノマーに他のラジカル重合可能な单体を加えることによって、共重合することも可能である。加える单体としては、オレフィン系化合物であれば特に限定されず、好ましくは、(メタ)アクリル系化合物やスチレン系化合物、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメチレン(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルナフタレン、ハロゲン置換スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0033】また、研磨工程や表面へのコーティング工程が必要な用途に使用する際には、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する单体を共重合することによって、耐熱性に優れた架橋構造を有する樹脂を得ることができる。ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する单体としては、特に限定はないが、例を挙

ければ、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラブロモ-ビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート、テトラブロモ-ビスフェノールA-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリス(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートなどである。

【0034】ただし、得られる樹脂の光学特性上、これらの共重合のための单体は、モノマー組成物全体の5.0重置%以下のすることが好ましい。

【0035】このようにして得られた調整モノマーには、紫外線吸収剤や酸化防止剤のような安定剤を添加することによって、重合後のポリマーの使用状況下でおこる光や熱変化をいっそう防止することができる。

【0036】さらに、次の工程である重合工程での重合をしやすくするためにベンゾフェノン系のような光重合開始剤やパーオキサイド系やアゾ系のような熱重合開始剤が添加されるのが一般的である。

(5)

特開平6-73131

7

【0037】用いる重合開始剤としては、公知の各種のものが使用できるが、所望の反応温度を選択して使用する。例えば、ベンゾイルバーオキサイド、ジ-1-sオ-プロピルバーオキシカーボネート、ジ-1-sオ-プロピルバーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシシカーボネート、ジ-2-プロピルバーオキシジカーボネート、1-ブチルバーオキシ-2-ヘキシルヘキサネート、アゾビスイソブチロニトリルなどがあげられる。

【0038】得られた調整モノマーを用いて、重合することにより、本発明の透明ポリマを製造することができるが、例えば、モールドを用いて重合する場合について、次に説明する。

【0039】得られた調整モノマーを、一定の形状を有する2枚のモールドの空隙に充填する。そして光あるいは熱重合を行ってモールドの形状に成型する。モールドはガラス、セラミックス、メタル等で製作されているが、ガラス、特に表面を強化したガラスが通常は使用されている。

【0040】プラスチックレンズを製造する場合には、多くの場合、2枚の対向するガラスモールドと、プラスチックレンズに一定の厚みを与えるため充填した調整モノマーの液モレを防止する目的を有するガスケットとでモールドの空隙が形成されている。ガスケットとガラスモールドの間に注射針のような針をさし込み、調整モノマーを注入する方法でモールドの空隙へ調整モノマーを充填することができる。

【0041】調整モノマーを充填したモールドは、続いで紫外線のような活性光線を照射されるか、オーブンや液槽に入れて加熱されて重合される。光重合の後に加熱重合したり、逆に加熱重合後に光重合する両者を併用する方法もあり得る。光重合の場合は、水銀ランプを光源とするような紫外線を多く含む光を照射するのが一般的である。熱重合を行う場合には、室温付近から徐々に昇温し、数時間ないし数十時間かけて100°C前後の温度まで高めていく条件が、重合品（プラスチックレンズなど）の光学的な均一性、品位を保持し、且つ再現性を高めるために好まれる。

【0042】以上の工程を経てポリマー分子内に硫黄を含む含硫黄の透明ポリマを製造することができる。得られたポリマをプラスチックレンズとして用いる場合には、表面にハードコート層を設けてレンズの損傷抵抗性を向上させ、さらにマルチコート層を設けてレンズの光線透過率を高めるなど種々のコーティング技術を組合わ*

*せて、プラスチックレンズとしての価値をいっそう高めることができる。

【0043】本発明によって得られた光学用樹脂は、メガネレンズ、カメラレンズ、コンパクトディスクのピックアップレンズ、その他の光学機器用レンズなどに好適に用いられる。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は該実施例に限定されるものではない。

【0045】実施例中の黄色度は、スガ試験機株式会社製のカラーコンピュータSM-3で黄色度YIを測定した。YIは次式によって与えられる。試料の透過光の黄色程度を示す指標であり、値が大きいほど試料の黄味が強い。

【0046】

$$YI = \{100(1.28X - 1.062)\} / Y \\ X, Y, Z : 色の三刺激値$$

全光線透過率は、スガ試験機株式会社製の全自动直読ヘーズコンピューターで測定した。滴分球でたらえられた入射光線をT1、透過光線をT2とすると、全光線透過率Ttは次式で与えられた。

$$[0047] Tt = 100T_2 / T_1$$

耐光性は、スガ試験機株式会社製の紫外線レギュラーライフフェードメータFA-3で試料にカーボンアーキ光を60時間照射した後の黄色度(YI)2と照射前の黄色度(YI)1との差△YI(次式)で求めた。

$$[0048] \Delta YI = (YI)_2 - (YI)_1$$

屈折率はブルーリッヒ屈折計を用いて測定した。

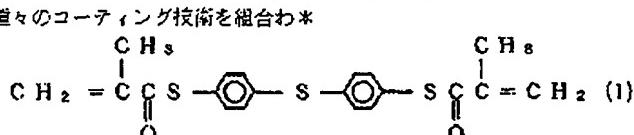
【0049】実施例1

下記式1に示した構造を有する化合物55.0重量%と、スチレン40.0重量%、メルカプトエチルスルフィド3.5重量%、1-ブチルヒドロキシトルエン1.0重量%からなる単体組成物に0.5重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加し、2枚のガラス板とポリエスチルテープからなるモールド型に充填した後、14時間かけて、40°C～110°Cに加熱した。

【0050】その後、モールド型を取り外したところ、厚さ3mmの透明樹脂が得られた。この樹脂を用いて黄色度、全光線透過率、耐光性、屈折率を評価した結果を表1に示す。

【0051】

【化1】



実施例2

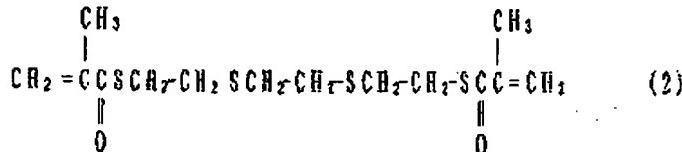
59 下記式2に示した構造を有する化合物90.0重量%

(5)

特開平6-73131

9

と、ジビニルベンゼン5重量%、メルカブトエチルスルフィド4.0重量%、t-ブチルヒドロキシトルエン0.5重量%からなる単體組成物に0.5重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様*



10

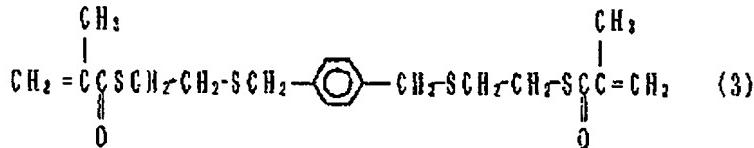
*にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

【0052】

【化2】

実施例3

下記式3に示した構造を有する化合物90.0重量%と、ステレン5.0重量%、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート3.5重量%、t-ブチルヒドロキシトルエン1.0重量%からなる単體組成物に※



※0.5重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

【0053】

【化3】

実施例4

式3に示した構造を有する化合物89.7重量%と、 α -メチルスチレン7.5重量%、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート2.5重量%、t-ブチルヒドロキシトルエン0.2重量%からなる単體組成物に0.1重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

【0054】比較例1

式1に示した構造を有する化合物59.5重量%と、ステレン40.0重量%、p-メトキシフェノール0.01重量%からなる単體組成物に0.49重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

【0055】比較例2

式2に示した構造を有する化合物90.0重量%と、ジビニルベンゼン9.48重量%、t-ブチルヒドロキシトルエン0.02重量%からなる単體組成物に0.5

重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

【0056】比較例3

式3に示した構造を有する化合物94.49重量%と、ステレン5.0重量%、t-ブチルヒドロキシトルエン0.01重量%からなる単體組成物に0.5重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

比較例4

式3に示した構造を有する化合物91.39重量%と、 α -メチルスチレン8.5重量%、t-ブチルヒドロキシトルエン0.01重量%からなる単體組成物に0.1重量%のベンゾイルバーオキサイドを添加した後、実施例1と同様にして、樹脂板を製造・評価した結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

特開平6-73131

11

12

表 1

	黄色度	全光線透過率	耐光性	屈折率
実施例 1	2. 0	88. 0	24	1. 65
実施例 2	1. 9	88. 1	0. 8	1. 63
実施例 3	1. 6	88. 1	1. 5	1. 65
実施例 4	1. 6	88. 0	1. 5	1. 65
比較例 1	3. 1	87. 0	49	1. 65
比較例 2	2. 9	86. 6	1. 7	1. 63
比較例 3	2. 8	86. 0	2. 9	1. 65
比較例 4	3. 1	86. 9	3. 1	1. 65

【0058】

【発明の効果】重合後のポリマの着色が少なく、全光線*

*透過率が高く、かつ使用中に黄変しにくい、高屈折率、

軽量のポリマを提供することができる。

フロントページの焼き

(51)Int.Cl.
G02C 7/02

識別記号 片内整理番号 F I

技術表示箇所

COMPOSITION POLYMERISABLE POUR LA FABRICATION DE LENTILLE OPTIQUE A HAUT INDICE DE REFRACTION ET HAUT NOMBRE D'ABBE, ET LENTILLE OBTENUE

Patent number: JP2002500700T

Publication date: 2002-01-08

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C08F222/24; C08F222/10; C08F232/00; G02B1/04;
C08F222/00; C08F232/00; G02B1/04; (IPC1-7):
C08F222/24; C08F232/00

- european: C08F222/10B; G02B1/04B

Application number: JP19990550119T 19990329

Priority number(s): FR19980004190 19980403; WO1999FR00726
19990329

Also published as:

WO9951652 (A1)
 EP0986590 (A1)
 US6479606 (B1)
 FR2777008 (A1)
 EP0986590 (A0)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002500700T

Abstract of correspondent: **FR2777008**

The invention concerns a polymerisable composition with high refractive index and high Abbe number. Said composition of polymerisable monomers comprises: (A) at least a polythio(meth)acrylate monomer; (B) at least a monomer with high Abbe number comprising at least 2 polymerisable groups, and at least one cross-linked polycyclic constitutive unit, the cross-linked polycyclic constitutive unit(s) not being directly bound to the oxygen atom; (C) at least a polythiol monomer; and optionally (D) at least another monomer copolymerisable with (A), (B) and (C); the composition being free of all monomers comprising one or several vinyl functional groups, other than (meth)acrylic or thio(meth)acrylic groups, and different from monomers (B).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-500700

(P2002-500700A)

(43)公表日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(51)Int.Cl.
C 08 F 222/24
232/00

識別記号

F I
C 08 F 222/24
232/00

マーク* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21)出願番号 特願平11-550119
(86) (22)出願日 平成11年3月29日(1999.3.29)
(85)翻訳文提出日 平成11年12月3日(1999.12.3)
(86)国際出願番号 PCT/FR99/00726
(87)国際公開番号 WO99/51652
(87)国際公開日 平成11年10月14日(1999.10.14)
(31)優先権主張番号 98/04190
(32)優先日 平成10年4月3日(1998.4.3)
(33)優先権主張国 フランス(FR)

(71)出願人 エシロール アテルナジオナール カンパニー ジェネラーレ デ オブティック
フランス国 F-94227 シャラントン
セデックス ルー ド パリ 147
(72)発明者 ジアン ベイキ
神奈川県川崎市多摩区中野島2丁目7番42
号303
(72)発明者 ヴィダウスキー ジル
フランス国 F-75011 パリ リュ ブ
レ 8
(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

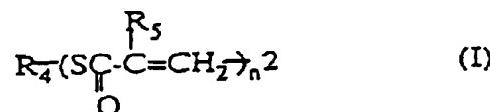
(54)【発明の名称】 高い屈折率および高いアッペ数を有する光学レンズを製造するための重合性組成物、およびそれから得られるレンズ

(57)【要約】

本発明は、高い屈折率および高いアッペ数を有する重合性組成物に関する。重合性モノマーからなる前記組成物は、(A)少なくとも1のポリチオ(メタ)アクリレートモノマー；(B)少なくとも2の重合性基と、少なくとも1の架橋多環式構成単位(但し、その架橋多環式構成単位(群)は酸素原子に直接結合していない)とを含む、高いアッペ数を有する少なくとも1のモノマー；(C)少なくとも1のポリチオールモノマー；および任意に、(D)(A)、(B)および(C)と共に重合可能な少なくとももう1のモノマーを含む。但し、上記組成物は、(メタ)アクリル基またはチオ(メタ)アクリル基以外のビニル官能基を1以上含み、モノマー(B)とは異なるどのようなモノマーも含まない。

【特許請求の範囲】

1. (A) 少なくとも1のポリチオ(メタ)アクリレートモノマー；
(B) 少なくとも2の重合性基、好ましくは2～4の重合性基と、少なくとも1の架橋環式構成単位(但し、1または複数の前記架橋環式構成単位は酸素原子に直接結合していない)とを有する、高いアッペ数を有する少なくとも1のモノマー；
(C) 少なくとも1のポリチオールモノマー、および任意に、
(D) 前記モノマー(A)、(B)および(C)と共に重合可能な、少なくとも1の他のモノマー、
を含み、
(メタ)アクリル官能基、およびチオ(メタ)アクリル官能基以外のビニル官能基を1またはそれ以上含むモノマーであって、前記モノマー(B)ではないモノマーを含まないことを特徴とする重合性モノマー含有組成物。
2. 前記モノマー(A)がジチオ(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載の重合性モノマー含有組成物。
3. 前記モノマー(A)は、下記式を有することを特徴とする請求項1に記載の重合性モノマー含有組成物：



但し：

R_4 は、直鎖状もしくは分岐状の、1価もしくは多価の脂肪族炭化水素質基、または、1もしくは複数のチオ(メタ)アクリレート基の前記硫黄原子に、環に直接、もしくは直鎖状アルキル鎖を介して結合した、1価もしくは多価の、芳香族もしくは複素環式基を表す、但し、 R_4 基は、その鎖中に、-O-、-S-ま

たは $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ O \end{array}$ から選ばれる 1 またはそれ以上の基を含んでいてもよい；

R_5 は、水素または $-CH_3$ を表す；および

n^2 は、1～6、好ましくは1～3の整数である。

4. 前記モノマー (A) は、ビス(2-メタクリロイルチオエチル)スルフィド(BMTE S)であることを特徴とする請求項1に記載の重合性モノマー含有組成物。

5. 前記モノマー (A) は、前記組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、10～60重量%、好ましくは25～60重量%をなすことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

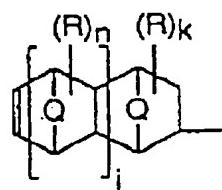
6. 前記モノマー (B) 中の、前記架橋環式構成単位は、ノルボルネニルおよびジシクロペンテニル基並びにそれらの2価の水素添加誘導体から選ばれることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の重合性モノマー含有組成物。

7. 前記モノマー (B) の前記重合性基は、ノルボルネニル、ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル、およびチオ(メタ)アクリル基から選ばれることを特徴

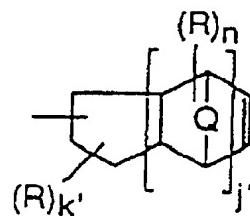
とする請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

8. 前記モノマー (B) の前記重合性基は、環内にエチレン性二重結合を含む、または、エチレン性不飽和、好ましくは環の炭素に直接結合したビニルまたはエチリデン基を有する、直鎖状もしくは分岐状の脂肪族残基を含む架橋環式単位から選ばれることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

9. 前記モノマー (B) の前記重合性基は、下記式で示される基から選ばれることを特徴とする請求項8に記載の組成物：



但し、nは0から5までの整数であり、kは0から3までの整数であり、jは0から10までの整数である、および



但し、nは0から5までの整数であり、k'は0から2までの整数であり、j'は0から10までの整数であり、Qは $-C(R')_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NR'-$ （但し、R'は、水素原子または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を示し、Rは、水素原子または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を示す。

10. 前記モノマー（B）の前記重合性基が、下記式で示される基から選ばれる

ことを特徴とする請求項8に記載の組成物：

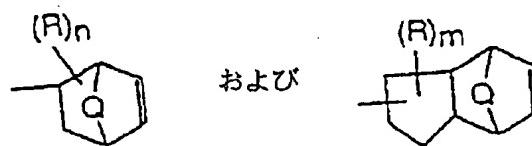


但し、R基は、それぞれ独立に、Hまたは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくはHまたは CH_3 を表し、Qは、 $-C(R')_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NR'$ （但し、R'は、水素原子または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくは $-CH_3$ である）から選ばれる2価の基であり、Qは、好ましくは $-CH_2-$ 基であり、nは0～5の整数であり、mは0～8の整数である。

11. 前記モノマー（B）は下記一般式に示されることを特徴とする請求項10に記載の組成物：

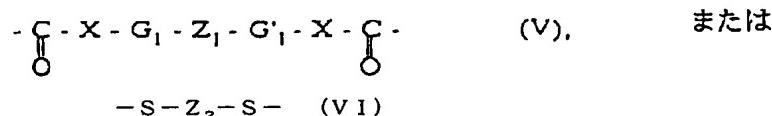


但し、n^aは2～4の整数であり、Aは下記式の基から選ばれる基である：



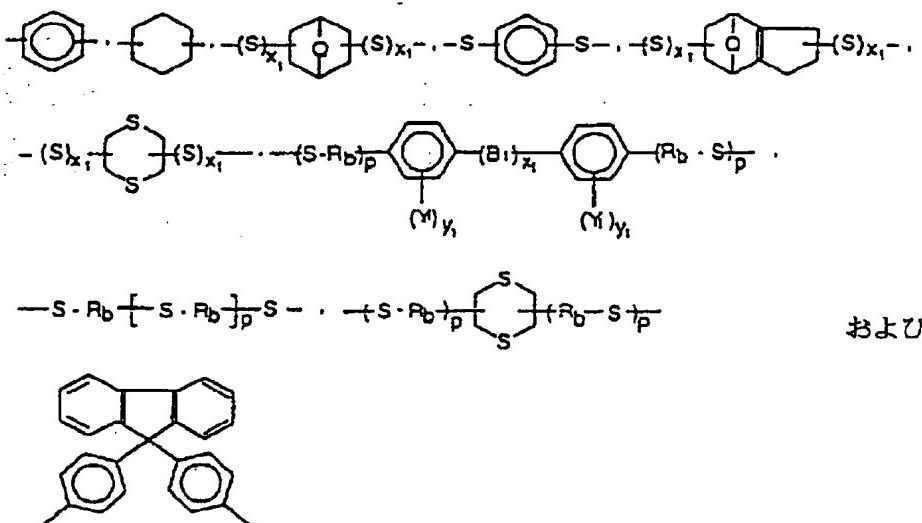
但し、Q、R、mおよびnは請求項10で定義した通りであり、および

(I) n^a=2であるとき、Zは、下記式の2価の基を表す：



但し、式Xは-O-または-S-を表し、G₁およびG'₁は-(C_nH_{2n}O)_m

基（但し、n'=1~5、好ましくはn'=2であり、m'は0から10までの値である）またはC₁~C₅のアルキレン基であり、Z₁は下記式で示される2価の基から選ばれる：

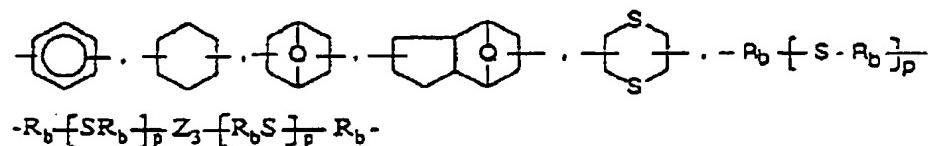


但し、式Qは上記で定義した通りであり、B₁は、-C(R₂)₂-または-S-を表し、R₂はC₁~C₃のアルキル基、好ましくは-CH₃であり、x₁=0または1、Y₁は、それぞれ独立に、B₁、C₁またはHを表し、

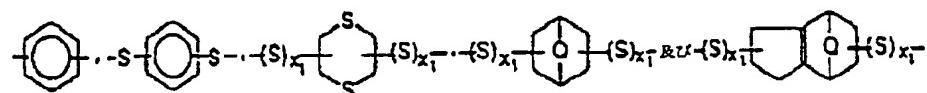
y_1 は 0 ~ 4 の整数であり、 R_b 基は CH_2CH_q 基であり、 q は 1 ~ 4 の整数

であり、好ましくは 1 または 2 に等しく、 p は 0 ~ 4 の整数であり、好ましくは 0 ~ 2 である；および

Z_2 は下記式で示される基から選ばれる 2 倍の基である：

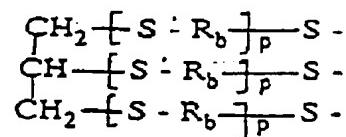
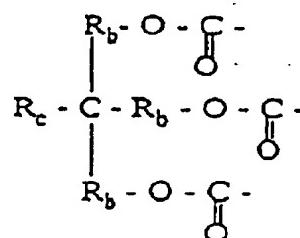


但し、 Q 、 R_b および p は上記で定義した通りであり、 Z_3 は下記から選ばれる 2 倍の基である：

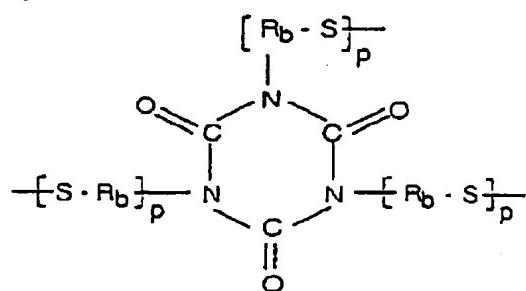


但し、 Q および x_1 は上記で定義した通りである；

(II) $n = 3$ であるとき、 Z は、



および



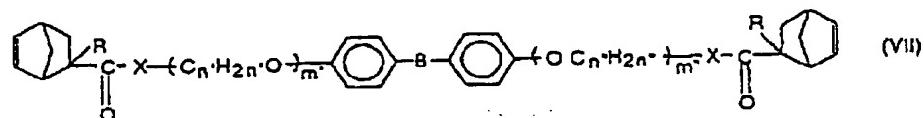
但し、 R_b および p は上記で定義した通りであり、 R_c は H または $C_1 \sim C_3$ のアル

キル基、好ましくは $-CH_3$ を表す
から選ばれる3価の基を表す；および

(I I I) $n^a = 4$ であるとき、Zは、下記の基から選ばれる4価の基を表す

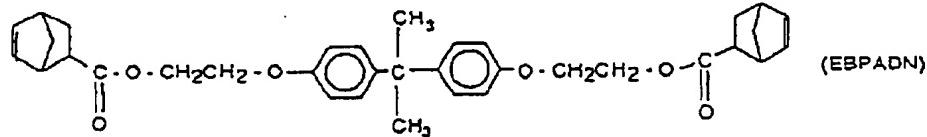
$C-[R_3]^{\frac{1}{4}}$ 、但し、 R_3 は $C_1 \sim C_5$ のアルキレン基である、または
 $[SR_b]^{\frac{1}{p}}S-$ 基、但し、 R_b およびpは上記で定義した通りである。

1 2. 前記モノマー (B) は下記式を有することを特徴とする請求項 1 1 に記載の組成物：

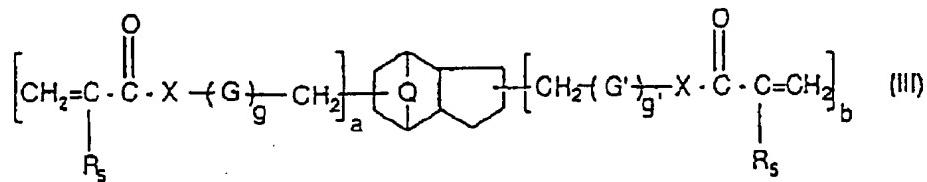


但し、Xは $-O-$ または $-S-$ であり、 n' および $n'' = 1 \sim 5$ であり、 m' および m'' は0から10までの値である。

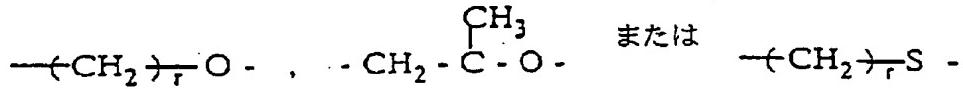
1 3. 前記モノマー (B) は下記式を有することを特徴とする請求項 1 2 に記載の組成物。



1 4. 前記モノマー (B) は下記式を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物：



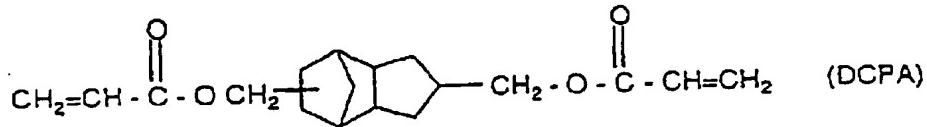
但し、R₅は水素原子または—CH₃基を表し、Xは、—O—または—S—を表し
、GおよびG'は下記の基、



但し、r = 1 ~ 4

を表し、Qは上記で定義した通りであり、aおよびbは1または2に等しく、g
およびg'は0から6までの値である。

15. 前記モノマー(B)は下記式に示されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。



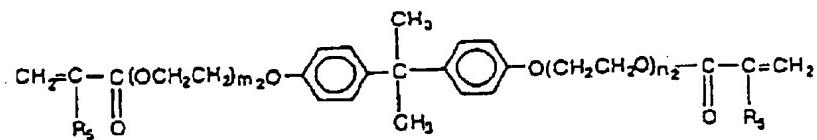
16. 前記モノマー(B)は、前記組成物中に存在するモノマー(A)、(B)
、(C)および(D)の全重量に対して、5~50重量%、好ましくは10~40重量%存在することを特徴とする請求項1~15のいずれかに記載の組成物。

17. 前記ポリチオールモノマー(C)が、式R₁(SH)_{n1}(但し、n¹は2またはそれ以上、好ましくは2~5の整数であり、R₁は脂肪族または芳香族基である)を有することを特徴とする請求項1~16のいずれかに記載の組成物。

18. 前記ポリチオールモノマー(C)は、前記組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、10~60重量%、好ましくは20~50重量%存在することを特徴とする請求項15に記載の組成物。

19. 前記他の共重合可能なモノマー(D)は下記式で示されるモノマーから選

ばれることを特徴とする請求項1~18のいずれかに記載の組成物：



但し、 R_5 はHまたは CH_3 を表し、 m_2+n_2 は0から20までの平均値を有する。

20. 前記他の共重合可能なモノマー(D)は、前記組成物中に存在する重合性モノマーの0～60重量%、好ましくは10～50重量%存在することを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の組成物。

21. 請求項1～20のいずれかに記載の組成物を重合することにより得られる光学レンズ。

22. 前記レンズが眼科用レンズであることを特徴とする請求項21に記載の光学レンズ。

23. 前記レンズが眼鏡レンズであることを特徴とする請求項22に記載の光学レンズ。

【発明の詳細な説明】

高い屈折率および高いアッペ数を有する光学レンズを製造するための重合性組成物、およびそれから得られるレンズ

本発明の主題は、高い屈折率および高いアッペ数を有する光学レンズを製造するための、新規な重合性組成物、およびその光学レンズであり、特に、該組成物から得られる眼科用レンズである。

「高い屈折率を有する光学レンズ」という語は、1.55以上、好ましくは1.57より大きな屈折率を有する光学レンズを意味する。

本発明に係る新規な重合性組成物は、眼鏡レンズの製造に好適に使用される。

高い屈折率を有する眼科用レンズは、以下の特性をすべて有していなくてはならない。

一光散乱がないか、またはあったとしても極めて低い、高い透過率（通常、85%より大きく、好ましくは90%以上の透過率）、

一色収差を避けるため、30以上か、好ましくは35以上の高いアッペ数、

一黄色度指数が低く、経時的に黄変しないこと

一優れた衝撃強さ（特に、CENおよびFDA規格に従う）

一様々な処理（耐衝撃性プライマー、反射防止またはハードコート蒸着など）への適応性に優れていること、特に優れた着色性

一ガラス転移温度が、好ましくは80°C以上、より好ましくは90°Cより大きく、好ましくは90°Cから110°Cの間であること。

更に、この重合性組成物はまた、工業的に加工が容易でなければならない。

特に、この重合性組成物は、特に、光重合によって、迅速に重合し得るものであることが好ましい。

WO 96/38486号特許明細書は、多環式オレフィンから誘導されるアクリレートまたはメタクリレートモノマー、特に、トリシクロデカンのアクリレートまたはメタクリレート誘導体を20~60重量%、ジーまたはポリチオールを15~60重量%、ジビニルまたはポリビニルモノマーを5~50重量%、但し、ここでのビニル基は（メタ）アクリル基を形成しない、並びにメタクリレー

ト、アクリレート、チオメタクリレート、チオアクリレート、ビニル、ビニルエーテル、アリル、エポキシドなどから選ぶことができる重合性共重合用モノマーを0～20重量%含み、高い指數および高いアッペ数を有する光学レンズを製造するための重合性組成物を開示する。

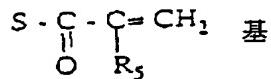
この明細書では、上記の重合性組成物は、熱的に、および／またはUV照射によって重合することができるが教示されているが、すべての実施例は熱硬化であることが報告されており、その時間は極めて長い（8時間）。

WO 97/44372号特許明細書は、ジビニルエステル環状モノマーを25～100%、ジーやまたはポリチオールモノマーを5～30重量%、および任意に、チオジアクリレートまたはジメタクリレートモノマーを1～40重量%含む眼科用レンズを製造するための重合性組成物を開示する。

従つて、本発明の主題は、高い屈折率および高いアッペ数を有する眼科用レンズを製造するための、重合容易な、特に容易に光重合し得る、重合性モノマーを含む組成物である。

本発明に係る重合性モノマー含有組成物は：

- (A) 少なくとも1のポリチオ(メタ)アクリレートモノマー；
 - (B) 少なくとも2の重合性基、好ましくは2～4の重合性基と、少なくとも1の架橋環式構成単位（但し、その1または複数の架橋環式構成単位は酸素原子に直接結合していない）とを含む、高いアッペ数を有する少なくとも1のモノマー；
 - (C) 少なくとも1のポリチオールモノマー；および任意に、
 - (D) モノマー(A)、(B)および(C)と共重合可能な少なくとも1の他のモノマー、
- を含み、この組成物は、(メタ)アクリル官能基、およびチオ(メタ)アクリル官能基以外のビニル官能基を1またはそれ以上含み、モノマー(B)ではない他のどのようなモノマーも含まない。
- チオ(メタ)アクリレートモノマーは、

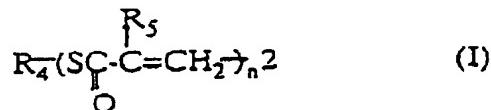


(R_5 の持つ意味は後述する) を含むモノマーであると定義する。

モノマー (A) は、好ましくはジチオ (メタ) アクリレートである。

また、モノマー (A) は、好ましくは脂肪族モノマーである。

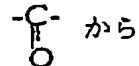
本発明に係る組成物に好適な第一のポリチオ (メタ) アクリレートモノマーは、下記式で示される。



但し：

R_4^- は、直鎖状または分岐状の、1価または多価の、脂肪族炭化水素質基、または、1または複数のチオ (メタ) アクリレート基の硫黄原子に、環が直接、または直鎖状アルキル鎖を介して結合した、1価または多価の、芳香族もしくは複

素環式基を表す、但し、 R_4^- 基は、鎖中に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または



選ばれる 1 またはそれ以上の基を含んでいてもよく；

R_5 は、水素または $-\text{CH}_3$ を表す；および

n^2 は、1～6、好ましくは1～3の整数である。

1価の R_4^- 基としては、直鎖状または分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基、または以下の式で示される基を挙げることができる：



但し：

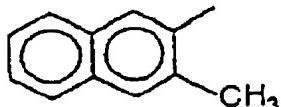
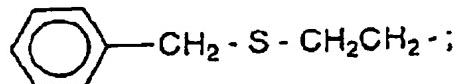
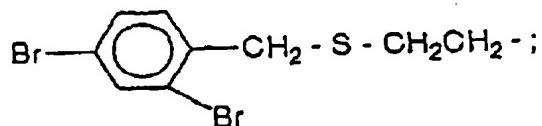
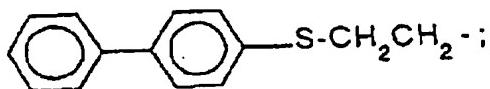
R_6 および R_7 は、それぞれ独立に、H、または直鎖状もしくは分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基である；

R_8 は、直鎖状もしくは分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ のアラルキル基、または任意に、特にはアルキル基および／またはハロゲン基で置換されて

いるC₆～C₁₂のアリール基である；および

n³は1～4の整数である。

好ましい1価のR₄基としては、



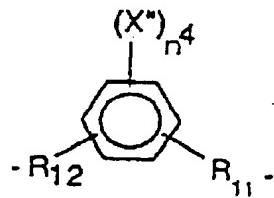
を挙げることができる。

上記で定義したような式(I)のモノマーのn²=1のものは、特に、U.S.-A-4, 606, 864号、J P-63316766号およびE P-A-0, 384, 725号特許明細書中に開示されている。

式(I)のモノマーに関連して説明する2価のR₄基としては、鎖中に、1ま

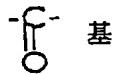
たはそれ以上の-O-、-S-、または基を含むことができる直鎖状
または分岐状のC₇～C₁₀のアルキレン基、式

キリデン基（但し、R₉およびR₁₀はC₁～C₅アルキル基である）、式、



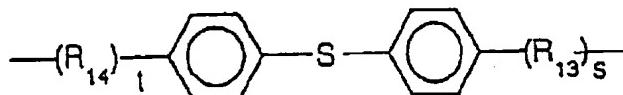
で示される基、

但し、R₁₁およびR₁₂は、1またはそれ以上の-O-、-S-または



基

を鎖中に含むことができる直鎖状または分岐状のC₁～C₄のアルキレン基であり
、X''はC₁～C₅のアルキル基およびハロゲンから選択され、n⁴は0～4の整
数である、および式、



で示される基、

但し、R₁₃およびR₁₄は、1またはそれ以上の-O-、-S-または



基

を鎖中に含むことができる直鎖状または分岐状のC₁～C₅のアルキレン基であり
、tおよびsは、0または1に等しい、
を挙げることができる。

好みしい2価のR₄基としては、以下の基を挙げることができる：

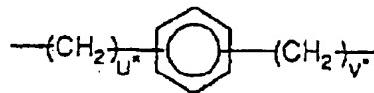
-CH₂-q'、但し、q'は1～8の整数である；

-CH₂CH₂X_uCH₂CH₂-、但し、Xは-O-または-S-であり、

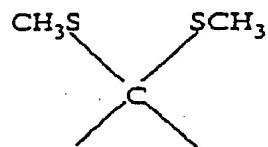
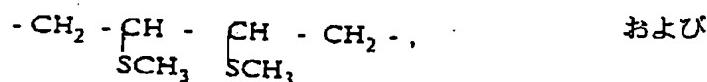
uは1～4の整数である；

-CH₂_u{S(CH₂)_v}_z-CH₂_w-、但し、z'は0または1に等しく、

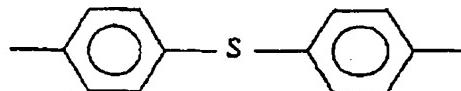
u'、v'およびw'は2～6の整数である；



但し、 u ”および v ”は1～4の整数である、



特に好ましくは2価のR₄基は：



および $-\text{C}_2\text{H}_4 \text{--- S --- C}_2\text{H}_4-$
である。

式(I)で示される2価のモノマーは、特に、EP-A-273, 661号、
EP-A-273, 710号およびEP-A-384, 725号特許明細書中に

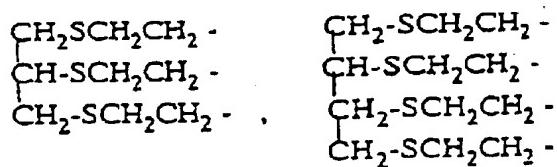
開示されている。

式(I)で示されるモノマーの3価のR₄基としては、1またはそれ以上

の-O-、-S-または  基を鎖中に含むことができるC₁～C₁₀の

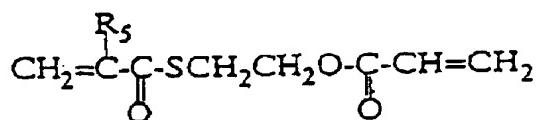
アルキル3価基、3価のアルキルアリール基、1またはそれ以上の-S-または
-O-基を含むアルキル鎖、および3価のアリール基を挙げることができる。

3価のR₄基、またはそれ以上の価数を有するR₄基としては、

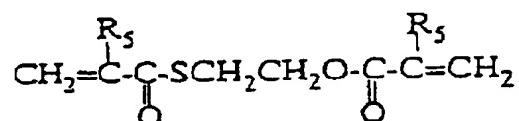


などを挙げることができる。

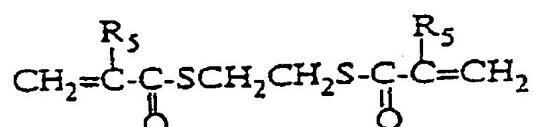
本発明において、好ましい式(I)のモノマーとしては、



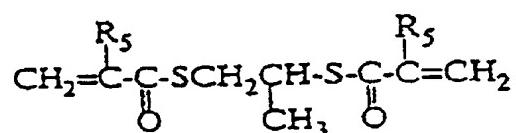
S-2-アクリロイルオキシエチルチオ(メタ)アクリレート、



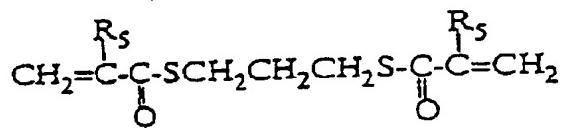
S-2-メタクリロイルオキシエチルチオ(メタ)アクリレート、



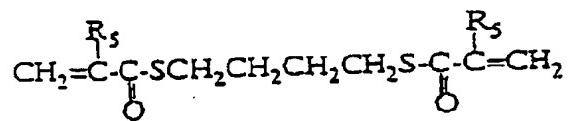
1、2-ビス[(メタ)アクリロイルチオ]エタン、



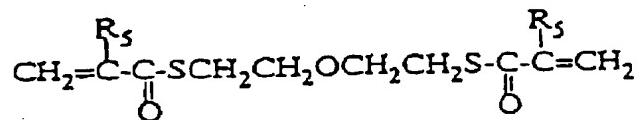
1、2-ビス[(メタ)アクリロイルチオ]プロパン、



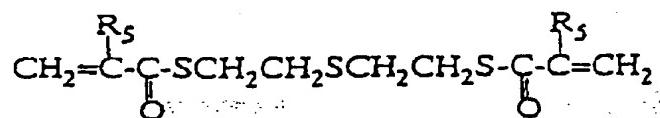
1、3-ビス [(メタ) アクリロイルチオ] プロパン、



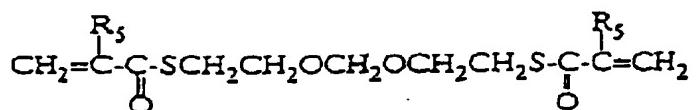
1、4-ビス [(メタ) アクリロイルチオ] ブタン、



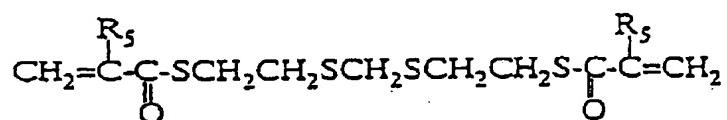
ビス [2-(メタ) アクリロイルチオエチル] エーテル、



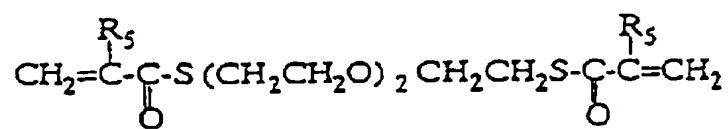
ビス [2-(メタ) アクリロイルチオエチル] スルフィド、



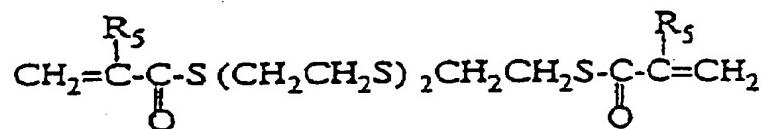
ビス [2-(メタ) アクリロイルチオエトキシ] メタン、



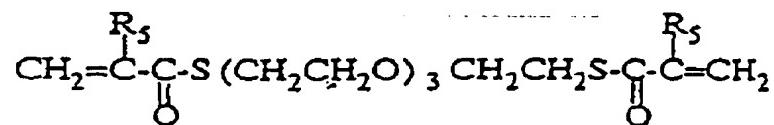
ビス [2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ] メタン、



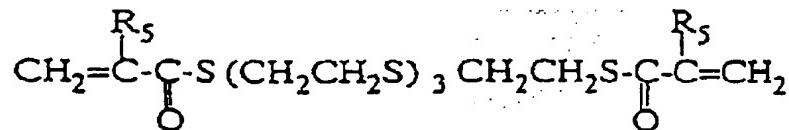
1, 2-ビス [2-(メタ) アクリロイルチオエトキシ] エタン、



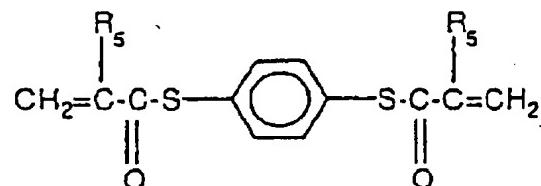
1, 2-ビス [2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ] エタン、



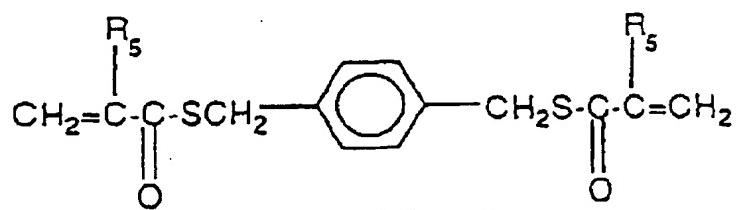
ビス [2-(2-(メタ) アクリロイルチオエトキシ) エチル] エーテル



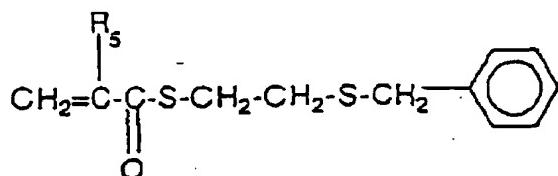
ビス [2-(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ) エチル] スルフィド、



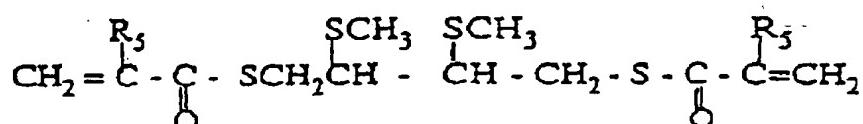
1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルチオ] ベンゼン、



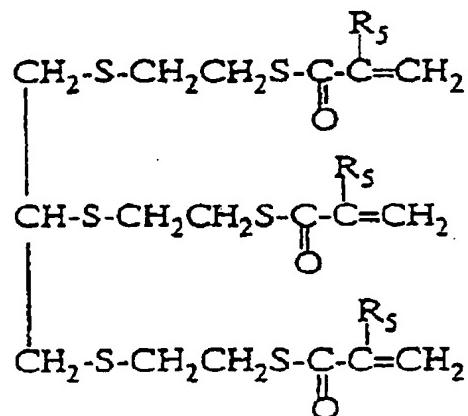
1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルチオメチル] ベンゼン、



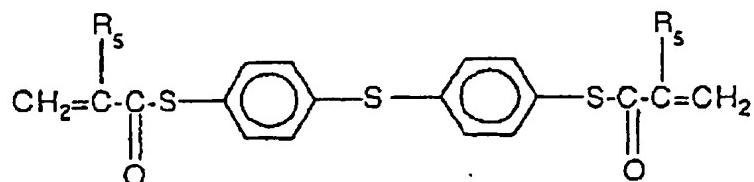
ベンジルチオエチルチオ (メタ) アクリレート、



1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルチオ] -2, 3-ジメチルチオブタン、

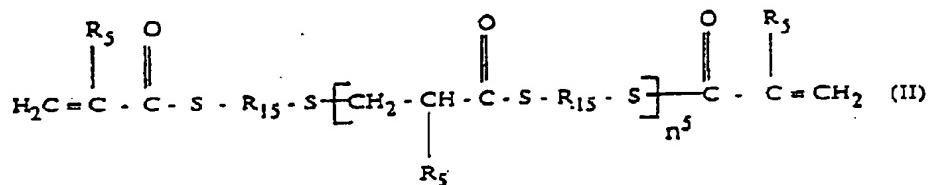


1, 2, 3-トリス [(メタ) アクリロイルチオエチルチオ] プロパン、および



ビス [(メタ) アクリロイルチオフェニル] スルフィド、
但し、R₅は、水素原子またはメチル基を表す、
を挙げることができる。

本発明に係るモノマー含有組成物に好適な他のチオ (メタ) アクリルモノマー
は、以下の式で示される：



但し、R₅はHまたはCH₃を表し、R₁₅は、分岐していくてもよいC₂～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₂のシクロアルキレン基、C₆～C₁₄のアリーレン基、またはC₇～C₂₆のアルカリレン基(alkarylene group)を表し、このR₁₅基の炭素質鎖は、1またはそれ以上のエーテルまたはチオエーテル基を鎖内に有していてもよく、n⁵は1～6の整数である。

そのようなモノマーは、U.S. 5, 384, 379号特許明細書中に開示されている。

好ましいポリチオメタクリレートモノマーは、ビス (2-メタクリロイルチオエチル) スルフィド (BMTES) である。

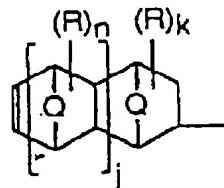
1または複数のポリチオメタクリレートモノマーは、通常、上記した組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、10～60重量%、好ましくは25～60重量%含まれる。

本発明の組成物に好適な、高いアッベ数を有するモノマー (B) は、少なくとも2、好ましくは2～4の重合性基と、少なくとも1の架橋環式構成単位（但し、この1または複数の架橋環式構成単位は酸素原子に直接結合していない）とを含むモノマーである。

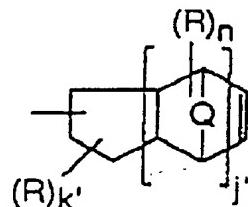
架橋環式構成単位は、ノルボルネニルおよびジシクロペンテニル基、並びにそれらの2価の水素添加誘導体から好ましく選ばれる。

重合性基は、好ましくは（メタ）アクリルもしくはチオ（メタ）アクリル基、または、環内にエチレン性二重結合を含むか、もしくはエチレン性不飽和、好ましくは環の炭素に直接結合したビニルまたはエチリデン基を有する直鎖状または分岐状の脂肪族残基を含む架橋環式基である。

架橋環式の重合性基は、下記式の基から選ぶことができる：

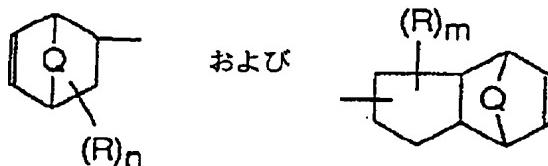


但し、nは0から5までの整数であり、kは0から3までの整数であり、jは0から10までの整数である、および



但し、nは0から5までの整数であり、k'は0から2までの整数であり、j'は0から10までの整数であり、Qは、 $-C(R')_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'-$ 、または $-SO_2-$ 基（但し、R'は、Hまたは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくは水素原子または $-CH_3$ を示し、Rは、水素原子または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくは $-CH_3$ を示す）を表す。

上述した好ましい基としては、下記式の基を挙げることができる：



但し、R基は、それぞれ独立に、水素原子または例えばメチルといった $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくは水素原子を表し、Qは、 $-C(R')_2-$ 、 $-O-$ 、 $-$

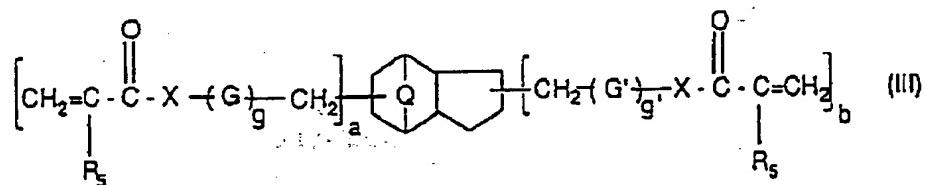
$S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NR'$ から選ばれる2価の基であり、但し、 R' は水素原子または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくはメチル基であり、 Q は、好ましくは $-CH_2-$ 基であり、 $n = 0 \sim 5$ 、 $m = 0 \sim 8$ である。

モノマー（B）の官能基がチオ（メタ）アクリレート基である場合には、前記組成物中のモノマー（A）および（B）は、別のモノマーであることは当然のことである。

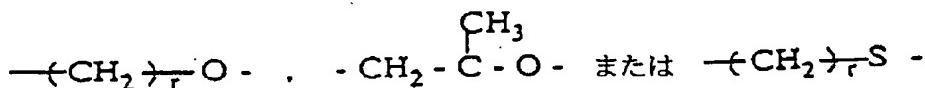
更に好ましくは高いアッペ数を有するモノマーが選ばれ、その屈折率は少なくとも1.56である。

高いアッペ数を有する第一の分類のモノマー（B）は、重合性（メタ）アクリルまたはチオ（メタ）アクリル末端基を含み、その鎖中に上記で定義した架橋環式構成単位を含むモノマーから構成される。

高いアッペ数を有するこれらのモノマーとして、好ましいモノマーは下記式に示される：



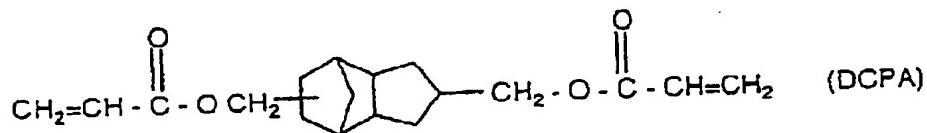
但し、 Q および R_5 は上記で定義した通りであり、 X は、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 $a = 1 \sim 3$ 、 $b = 1 \sim 3$ 、 g および g' は0から6までの値であり、 G および G' は、1またはそれ以上の下記の基：



但し、 $r = 1 \sim 4$ 、
から選ばれる2価の基である。

この分類の好ましい化合物は、ヒドロキシメチルトリシクロデカンのジ（メタ）アクリロイルおよびヒドロキシメチルトリシクロデカンのジチオ（メタ）アクリロイルである。

特に好ましい化合物は、下記式の化合物である：



上記式 (III) に示される化合物は、WO 96/38486 号特許明細書に開示されている。

モノマー (B) の好ましい他の分類は、重合性架橋環式末端基、特にノルボル

ネニルおよびジシクロペンテニル基を含むモノマーである。

更に好ましくは、この分類の化合物は、下記の一般式で示される：

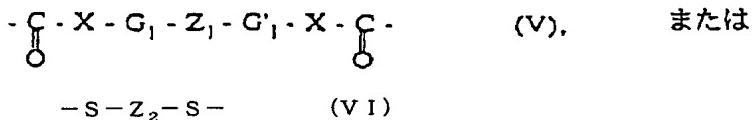


但し、 n は 2 ~ 4 の整数であり、A は下記式の基から選ばれる基である：



但し、Q は、 $-C(R')_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ および $-NR'-$ を表し、ここで、 R' は、H または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を表す、R は水素または $C_1 \sim C_3$ アルキル基、好ましくは CH_3 を表し、 $n = 0 \sim 5$ 、および $m = 0 \sim 8$ であり、および

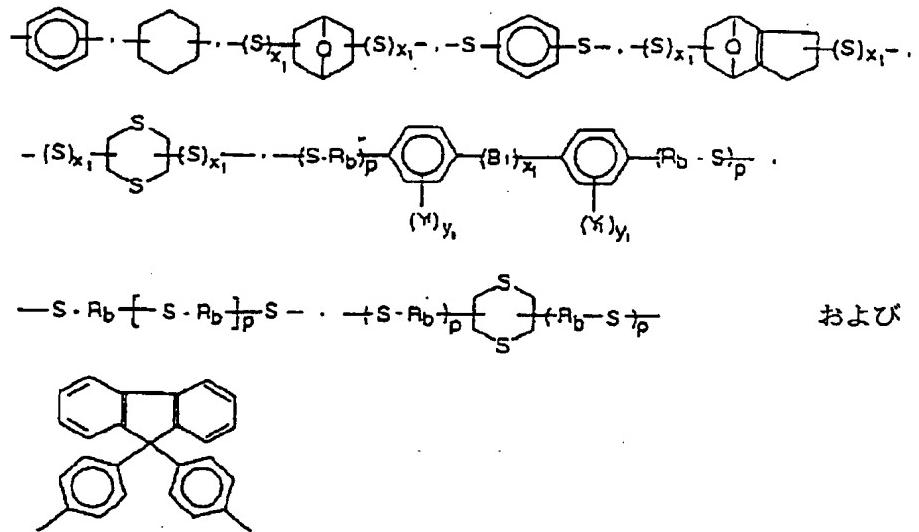
(I) $n = 2$ であるとき、Z は、下記式の 2 倍の基を表す：



但し、式 X は $-O-$ または $-S-$ を表し、 G_1 および G'_1 は $\overline{(C_nH_{2n}O)}_m$

基 (但し、 $n' = 1 \sim 5$ 、好ましくは $n' = 2$ であり、 m' は 0 から 10 までの値である)、または $C_1 \sim C_5$ のアルキレン基であり、 Z_1 は下記式で示される 2

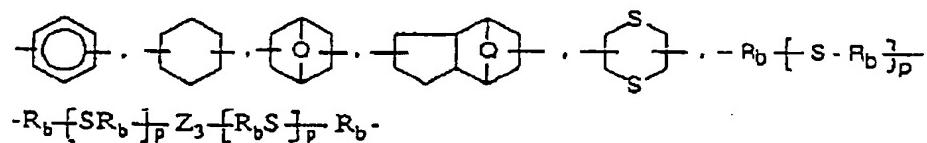
価の基から選ばれる：



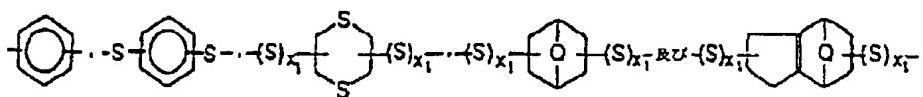
式中、式Qは上記で定義した通りであり、 B_1 は、 $-C(R_2)_2$ または $-S-$ を表し、 R_2 は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくは $-CH_3$ であり、 $x_1 = 0$ または1、 Y_1 は、それぞれ独立に、 B_r 、 C_l またはHを表し、

y_1 は0～4の整数であり、 R_b 基は、それぞれ独立に、 $\langle CH_2 \rangle_q$ 基を示し、

q は1～4の整数であり、好ましくは1または2に等しく、 p は0～4の整数であり、好ましくは0～2である；および
 Z_2 は下記式で示される基から選ばれる2価の基である：

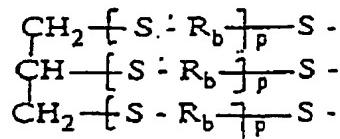
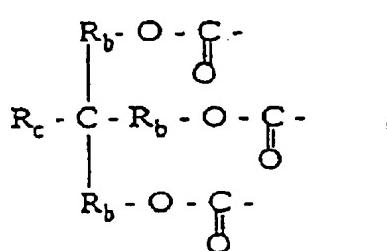


但し、Q、 R_b および p は上記で定義した通りであり、 Z_3 は下記から選ばれる2価の基である：

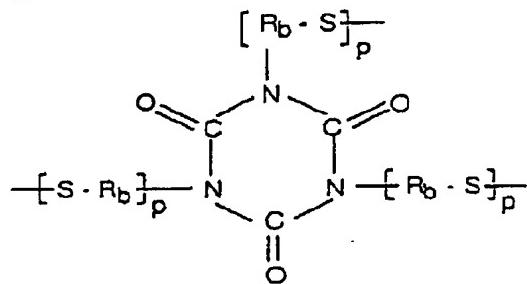


但し、Qおよび x_1 は上記で定義した通りである：

(II) $n^a = 3$ であるとき、Zは、下記から選ばれる3価の基を表す：



および



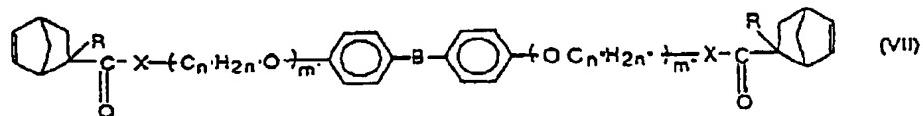
但し、 R_b および p は上記で定義した通りであり、 R_c はHまたは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、好ましくは $-CH_3$ を表す；および

(III) $n^a = 4$ であるとき、Zは、下記の基から選ばれる4価の基を表す

$C\left[\frac{R_3}{L}\right]_4$ 、但し、 R_3 は $C_1 \sim C_3$ のアルキレン基である、または

$\left[S R_b\right]_p S -$ 基、但し、 R_b および D は上記で定義した通りである。

この分類の好ましいモノマーは下記式で示される：

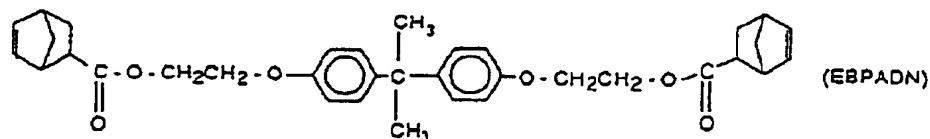


但し、RはHまたはCH₃であり、Xは-O-または-S-であり、Bは-S-

または $\gtreqless C(CH_3)_2$ であり、n' および n'' = 1~5 であり、m' および

m'' は0から10までの値である。好ましくは $3 \leq m' + m'' \leq 5$ 、かつ n' および n'' = 2 である。

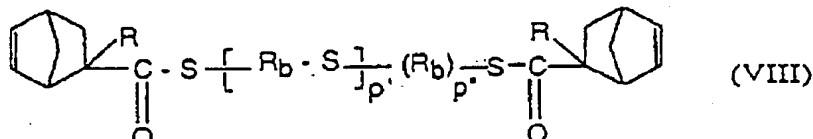
特に好ましいこの種のモノマーは、下記式のモノマーである：



ビスフェノールA 2-エトキシレートジノルボルネンカルボキシレート。

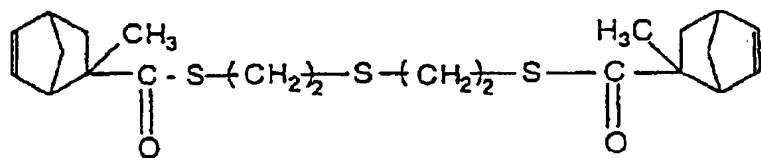
この種の重合性モノマーは、特に、WO 88/02902号特許明細書に開示されている。

末端ポリシクロアルケニル基を含む好ましいモノマーとしては、下記式のモノマーを挙げることができる：



但し、R=HまたはCH₃であり、R_bは上記で定義した通りであり、好ましくはプロピレン基であり、p'は1~3の整数であり、好ましくは2に等しく、p''は0または1に等しい整数である。

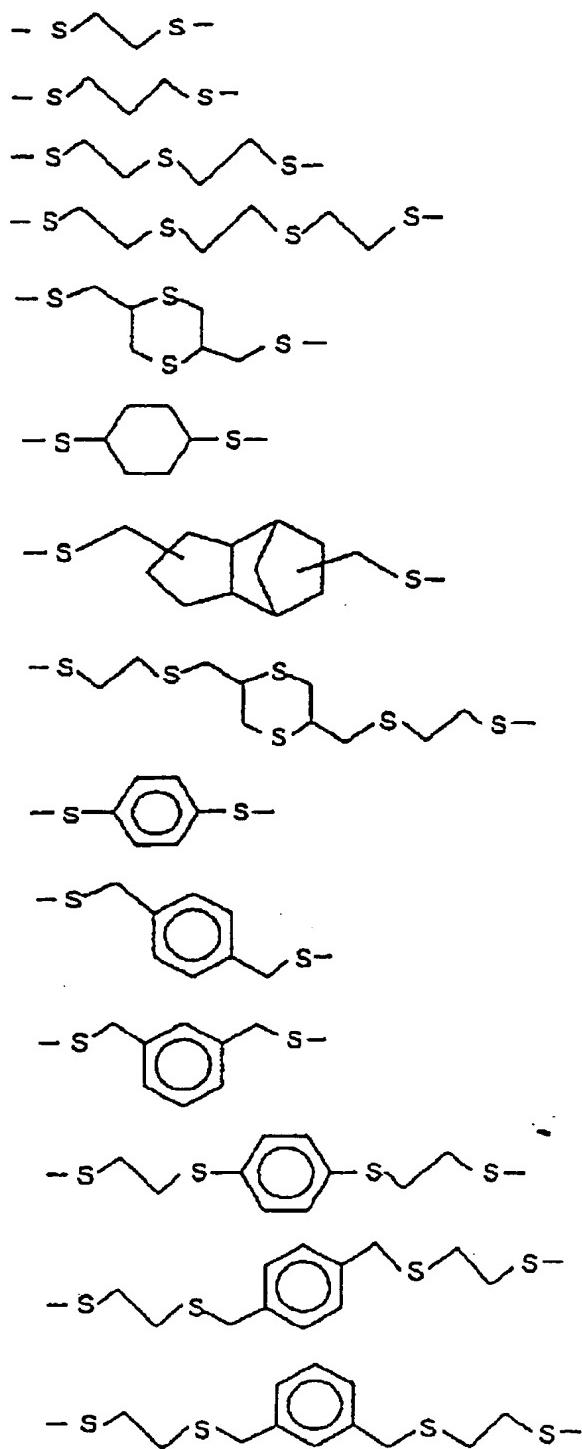
式 (VIII) の好ましいモノマーは、式：



(MESDTMN) で示されるモノマー、またはメルカプトエチルスルフィドジ

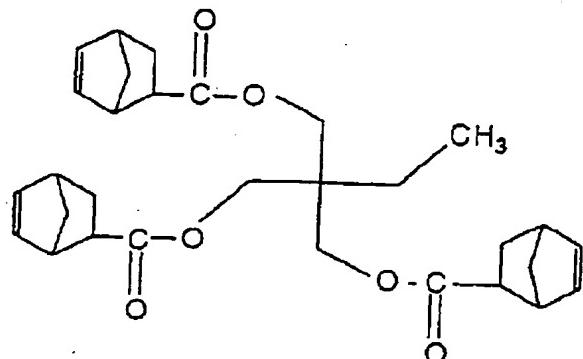
チオメタノルボルネンカルボキシレートである。

上述した式(VI)のモノマーとしては、例えば、式中 Z_2 が以下の基で示されるモノマーを挙げることができる：

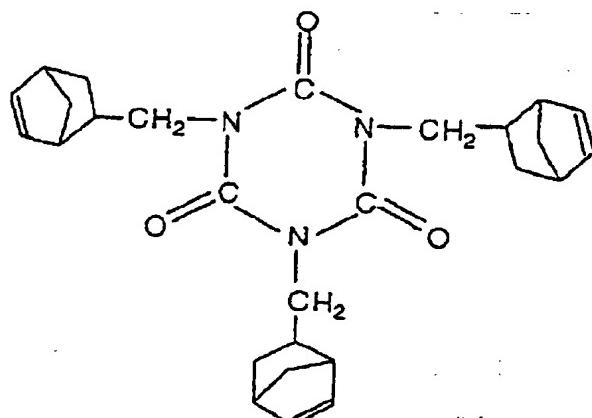


このようなモノマー、およびその製造方法は、JP-81 51360号特許明細書中に開示されている。

末端ポリシクロアルケニル基を含む好ましい3価のモノマー成分として、下記式のモノマーを挙げることができる：



および



重合性モノマー（B）は、上記組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、5～50重量%、好ましくは10～40重量%存在する。

本発明に係る組成物の3番目の本質的な成分は重合性ポリチオールモノマー（C）である。

本発明に係る組成物に好適なポリチオールモノマーはこの技術分野で公知のものであり、式 $R_1(SH)_{n_1}$ で表すことができ、但し、 n_1^1 は2またはそれ以上、好ましくは2～5の整数であり、 R_1 は脂肪族、芳香族または複素環基である。

ポリチオール化合物は、好ましくはジチオール、トリチオールまたはテトラチオール化合物であり、特に高いアッベ数を有するポリチオールである。

これらのポリチオール化合物は本技術分野で公知のものであり、特に、E P
394, 495号特許明細書中に開示されている。

本発明で使用されるジチオールとしては、

- 9, 10-アントラセンジメタンチオール、
- 1, 11-ウンデカンジチオール、
- 4-エチルベンゼン-1, 3-ジチオール、
- 1, 2-エタンジチオール、
- 1, 8-オクタンジチオール、
- 1, 18-オクタデアンジチオール、
- 2, 5-ジクロロベンゼン-1, 3-ジチオール、
- 1, 3-(4-クロロフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、
- 1, 1-シクロヘキサンジチオール、
- 1, 2-シクロヘキサンジチオール、
- 1, 4-シクロヘキサンジチオール、
- 1, 1-シクロヘプタンジチオール、
- 1, 1-シクロペンタジチオール、
- 4, 8-ジチオウンデカン-1, 11-ジチオール、

ジチオペンタエリトリトール、

ジチオレイトール、

- 1, 3-ジフェニルプロパン-2, 2-ジチオール、
- 1, 3-ジヒドロキシ-2-プロピル2', 3'-ジメルカブトプロピルエーテル、
- 2, 3-ジヒドロキプロピル2', 3'-ジメルカブトプロピルエーテル、
- 2, 6-ジメチルオクタン-2, 6-ジチオール、
- 2, 6-ジメチルオクタン-3, 7-ジチオール、
- 2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、
- 4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、
- 3, 3-ジメチルブタン-2, 2-ジチオール、

2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、
1, 3-ジ(4-メトキシフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、
3, 4-ジメトキシブタン-1, 2-ジチオール、
10, 11-ジメルカブトウンデカン酸、
6, 8-ジメルカブトオクタン酸、
2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール、
2, 2'-ジメルカブトビフェニル、
4, 4'-ジメルカブトビフェニル、
4, 4'-ジメルカブトビベンジル、
3, 4-ジメルカブトブタノール、
3, 4-ジメルカブトブチルアセテート、

2, 3-ジメルカブト-1-プロパノール、
1, 2-ジメルカブト-1, 3-ブタンジオール、
2, 3-ジメルカブトプロピオン酸、
1, 2-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、
2, 3-ジメルカブトプロピル2', 3'-ジメトキシプロピルエーテル
3, 4-チオフェンジチオール、
1, 10-デカンジチオール、
1, 12-ドデカンジチオール、
3, 5, 5-トリメチルヘキサン-1, 1-ジチオール、
2, 5-トルエンジチオール、
3, 4-トルエンジチオール、
1, 4-ナフタレンジチオール、
1, 5-ナフタレンジチオール、
2, 6-ナフタレンジチオール、
1, 9-ノナンジチオール、
ノルボルネン-2, 3-ジチオール、
ビス(2-メルカブトイソプロピル)エーテル、

ビス(1,1-メルカブトウンデシル)スルフィド、
ビス(2-メルカブトエチル)エーテル、
ビス(2-メルカブトエチル)スルフィド、
ビス(1,8-メルカブトオクタデシル)スルフィド、
ビス(8-メルカブトオクチル)スルフィド、

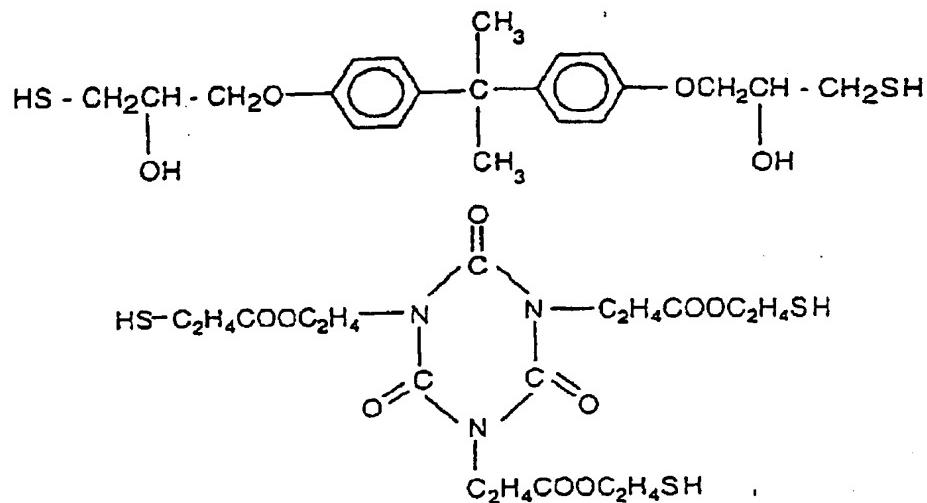
ビス(1,2-メルカブトデシル)スルフィド、
ビス(9-メルカブトノニル)スルフィド、
ビス(4-メルカブトブチル)スルフィド、
ビス(3-メルカブトプロピル)エーテル、
ビス(3-メルカブトプロピル)スルフィド、
ビス(6-メルカブトヘキシル)スルフィド、
ビス(7-メルカブトヘプチル)スルフィド、
ビス(5-メルカブトベンチル)スルフィド、
2, 2-ビス(メルカブトメチル)酢酸、
1, 1-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサン、
ビス(メルカブトメチル)ジュレン、
フェニルメタン-1, 1-ジチオール、
1, 2-ブタンジチオール、
1, 4-ブタンジチオール、
2, 3-ブタンジチオール、
2, 2-ブタンジチオール、
1, 2-プロパンジチオール、
1, 3-プロパンジチオール、
2, 2-プロパンジチオール、
1, 2-ヘキサンジチオール、
1, 6-ヘキサンジチオール、
2, 5-ヘキサンジチオール、

1, 7-ヘプタンジチオール、
2, 6-ヘプタレジチオール、
1, 5-ペンタンジチオール、
2, 4-ペンタンジチオール、
3, 3-ペンタンジチオール、
7, 8-ヘプタデカンジチオール、
1, 2-ベンゼンジチオール、
1, 3-ベンゼンジチオール、
1, 4-ベンゼンジチオール、
2-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジチオール、
2-メチルブタン-2, 3-ジチオール、
エチレングリコールジチオグリコレートまたは
エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)
を挙げることができる。

トリチオールとしては、例えば、
1, 2, 3-プロパントリチオール、
1, 2, 4-ブタントリチオール、
トリメチロールプロパントリチオグリコレート、
トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、
ペンタエリトリトールトリチオグリコレート、
ペンタエリトリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、
1, 3, 5-ベンゼントリチオールおよび

2, 4, 6-メシチレントリチオール
を挙げることができる。
本発明の組成物に使用されるポリチオールとしては、例えば、
ネオペンタンテトラチオール、
2, 2-ビス(メルカプトメチル)-1, 3-プロパンジチオール、
ペンタエリトリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、

- 1, 3, 5-ベンゼントリチオール、
 2, 4, 6-トルエントリチオール、
 2, 4, 6-メチレントリチオールおよび
 下記式で示されるポリチオール：

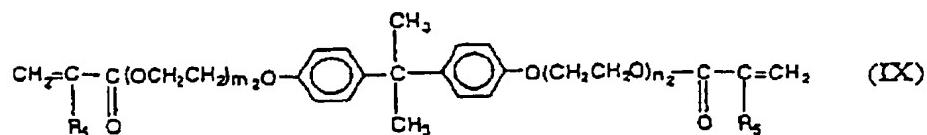


$(HS-CH_2-CH_2-COOCH_2)_3CC_2H_5$ (TMPT)、並びに
 4-メルカプトメチル-3, 6, -ジチア-1, 8-オクタジチオール
 を挙げることができる。

ポリチオールモノマー (C) は、通常、上記組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、10～60重量%、好ましくは20～50重量%存在する。

本発明に係る組成物は、(メタ) アクリレートまたはチオ (メタ) アクリレート基以外のビニル官能基を含むモノマーを除き、他の重合性モノマー (D) を含むこともできる。

これらの他のモノマーとしては、下記式で示されるモノマーまたはこのモノマーの混合物を挙げることができる：



但し、 R_5 は、独立に、Hまたは CH_3 を表し、 m_2+n_2 は0から20までの平均値を有する。

式(IX)の好ましいモノマーは、式中の $\text{R}_5=\text{CH}_3$ で、かつ、 $m_2+n_2=2$ 6である化合物(E BADMA)、 $m_2+n_2=4$ である化合物(D BADMA)並びに $m_2+n_2=10$ である化合物(O BADMA)である。

特に好ましいモノマーは、ビスフェノールAビス(ジエトキシメタクリレート)(DB ADMA)である。

これらのモノマーは、上記組成物中に存在する重合性モノマーの0~60重量%、好ましくは10~50重量%を構成する。

また、本発明に係る重合性組成物は、光学製品、特に眼鏡レンズを成型するた

め、重合性組成物に従来使用されている添加物、即ち、抑制剤、着色料、UV吸収剤、香料、防臭剤、酸化防止剤および耐黄変性吸収剤(anti-yellowing absorbers)を、慣用的な割合で含むこともできる。

酸化防止剤の好ましい例としては、トリフェニルホスフィン(TPP)および

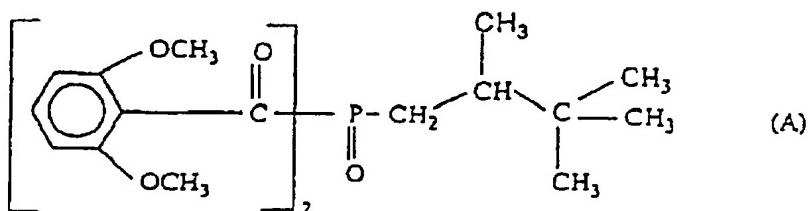
イルガノックス(Irganox)®1010(ペンタエリトリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](CG 1010)を挙げることができる。

香料は、特に表面処理中の組成物の消臭を可能にする。

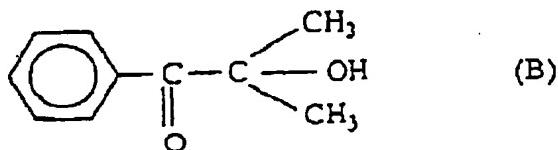
本発明に係る組成物は、通常、重合開始剤、好ましくは光開始剤、または光開始剤と熱開始剤との混合物を、組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、0.001~5重量%の割合で含む。

本発明に係る重合性組成物に使用することができる光開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンソイルジフェニルホスフィンオキサイド(TPO)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェ

ニルエタン-1-オノ、アルキルベンゾイルエーテル、チバガイギー(Ciba-Geigy)社から販売される、商品名CGI 1700の光開始剤、即ち、下記式の化合物：

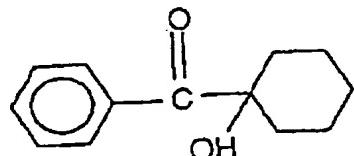


および下記式の化合物：



の25/75混合物、およびチバガイギー(Ciba-Geigy)社から販売される、光開始剤CGI 1850、即ち、化合物Aと下記式のイルガキュア(Irga)

cure)®184:



との混合物(50/50)(重量)を特に挙げることができる。

上述したように、本発明に係る好ましい重合性組成物は、1またはそれ以上の光開始剤を含む光重合可能な組成物である。

より好ましくは、本発明に係る重合性組成物は、重合光開始剤および重合熱開始剤の両方を含む光および熱重合可能な組成物である。

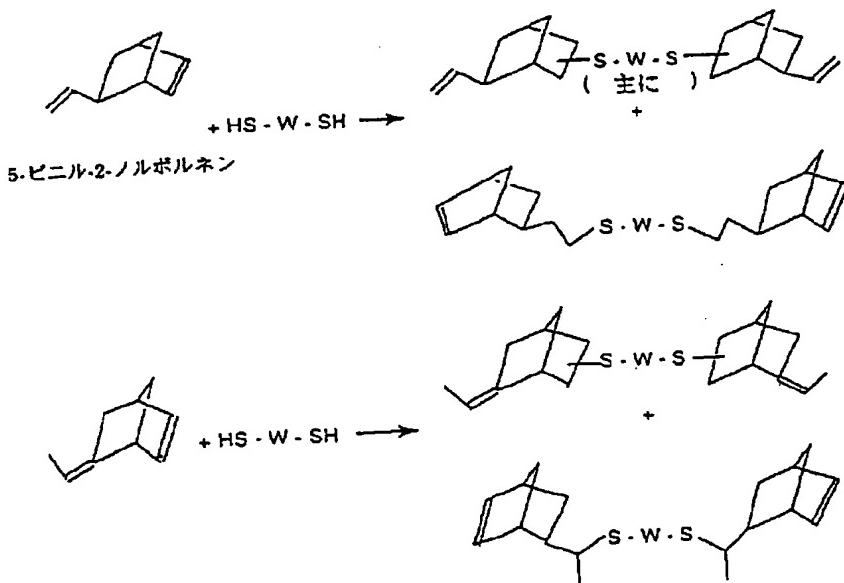
熱重合開始剤は、本技術分野で公知の化合物であり、なかでも、過酸化ベンゾイル、シクロヘキシルパーオキシジカーボネート、イソプロピルパーオキシジカーボネートおよびt-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)といった過酸化物を挙げることができる。

式 (IV) のモノマーは、2またはそれ以上の(メタ)アクリレートまたはチオ(メタ)アクリレート官能基を含む化合物と、例えば、シクロペンタジエン、ノルボルナジエンといったシクロアルケンとのディールスーアルダー反応、また

は、ポリチオール化合物と、例えば、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネンもしくはエチリデンノルボルネンといった、エン化合物とのチオール／エンタイプの付加のどちらによっても合成することができる。

ポリチオール化合物およびエン化合物は、本質的に、エン化合物の1モルに対して、ポリチオール化合物または化合物群のチオール基1に相当する比率で反応する。

例として、以下に、本発明による高いアップ数を有するモノマーの、5-ビニル-2-ノルボルネンまたは5-エチリデン-2-ノルボルネンとジチオールからの合成の機構を示す。



但し、Wは脂肪族または芳香族基である。

ディールスーアルダー反応による式 (IV) のモノマーの合成の実施例

1) ビスフェノールA 2-エトキシレートジノルボルネンカルボキシレート (E)

B P A D N) の合成：

700 gのビスフェノールA 2-エトキシレートジアクリレート (E B P A D

A)、サルトマー (Sartomer) ® S R 349を、機械攪拌器、反応物

質を導入するための滴下漏斗および凝縮装置を備えつけた三首フ拉斯コ中に導入する。E B P A D Aの21°Cにおける屈折率 n_p は1.5465であり、21°Cにおける比重は1.1478であった。

次に、真空ポンプによってアクリルモノマーを脱気し、続いて、N₂を上記三首フ拉斯コ中に導入する。次に、198 gの粉碎直後のシクロペニタジエン (C P D) を滴下漏斗によって滴下する。反応混合物の温度は、シクロペニタジエンとジアクリレートとの間でディールス-アルダ反応が起こるに従って上昇する。次に、過剰なシクロペニタジエンを、真空ポンプによる真空と、三首フ拉斯コへのN₂の導入とを交互に行うことによって排出する。過剰なシクロペニタジエンの排出はロータリーエバボレーターによって完成させる。不純物の存在が認められる場合、得られたモノマーを真空フ拉斯コを用いる手段によって濾過する。

目的の生成物、E B P A D Nが93.53%の収率で得られ、この生成物の分子量は556であり、21°Cにおける屈折率 n_p は1.5497であり、21°Cにおける比重は1.1569である。

2) トリメチロールプロパントリノルボルネンカルボキシレート (T M P T N)

の合成：

生成物が固化するのを防ぐため、ロータリーエバボレーターによる過剰なC P Dの最終的な排出を行わないということ以外は、前述した合成例と同様に合成を行う。

この合成において、分子量が296であり、21°Cにおける屈折率 n_p が1.4752であり、21°Cにおける比重が1.10067であり、クレイバレー(C ray Valley)社によって参照番号(reference) S R 351の製品として販売されている、トリメチロールプロパントリアクリレートを338 g使用し、シクロペニタジエンを217 g加えた。

目的の生成物、TMP TNが95%より多い収率で得られ、この生成物の分子量は494であり、21°Cにおける屈折率 n_D は1.511であり、21°Cにおける比重は1.146であった。

3) メルカブトエチルスルフィドジチオメタノルボルネンカルボキシレート(MESDTMN) の合成：

211gのビス[(2-メタクリロイルチオ)エチル]スルフィド(BMTE S)；分子量282、21°Cにおける n_D 1.5745、21°Cにおける比重1.177、を原料として使用し、シクロペントジエンを100g使用して、最初の合成例と同様に合成を行う。

目的の生成物(MESDTMN)が95%より多い収率で得られ、この生成物の分子量は414であり、21°Cにおける屈折率 n_D は1.5683であり、21°Cにおける比重は1.1588であった。

チオメタクリレートの反応性は、(この反応ではルイス酸タイプの触媒を必要としたであろう)これに対応するメタクリレートの反応性に比べて非常に大きいことを記しておく。

4) 5-ビニル-2-ノルボルネンからの合成例および5-エチリデン-2-ノルボルネンからの合成例

合成例1：

5-ビニル-2-ノルボルネン(純度95%)12.6gを、凝縮器、磁気攪拌器および、不活性雰囲気下で合成を進行させるため窒素供給装置を備えつけた反応器中に導入する。70°Cまで加熱し、滴下漏斗を使用して、30分かけて2-メルカブトエチルスルフィドを8.5g加える。加えている間に、発熱が観測され、反応混合物の温度は165°Cに至る。反応は、赤外分光法により、2571cm⁻¹の-S-H帯が完全に消えるまで監視される。生成物の25°Cにおける屈折率は1.571である。

合成例2：

4-メルカブトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール(純度93%)を11.2g、および5-ビニル-2-ノルボルネンを15.2g使用

して、合成例1と同様の方法で合成を行う。チオールを加えている間に到達する最高の温度は79°Cである。得られる生成物の25°Cにおける屈折率は1.579である。

合成例3：

ペンタエリトリトルテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を12.2g、および5-ビニル-2-ノルボルネンを12.6g使用して、合成例1と同様の方法で合成を行う。チオールを加えている間に到達する最高の温度は134°Cである。得られる生成物の25°Cにおける粘度は0.48Pa·sであり、25°Cにおける屈折率は1.531である。

合成例4：

ペンタエリトリトルテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を12.2g、および5-エチリデン-2-ノルボルネン(純度99%)を12g使用して、合成例1と同様の方法で合成を行う。チオールを加えている間に到達する最高の温度は95°Cである。得られる生成物の25°Cにおける粘度は7.66Pa·sであり、25°Cにおける屈折率は1.5445である。

下記の表Iに示す成分を混合して本発明の組成物1~6を調製した。

これらの組成物は、統いて、本発明に係る眼科用レンズを得るために、無機ガラス製の2部からなる鉢型で成形され、重合される。

これらのレンズについて、21°Cにおける屈折率、アッペ数、21°Cにおける比重、ガラス転移温度、着色の適合性および匂いを測定した。

以下の例において、特に指摘しない限り、すべての部および百分率は重量により表される。

補助剤の割合は、一般に、上記組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対する重量%で表す。

実施例1~5ならびに、比較例C6およびC7

下記の表Iに示す組成物を、単純な物理的な混合により調製する。

表I

実施例
組成物（重量部）

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>C6</u>	<u>C7</u>
(A) BMTES	50	50	50	50	50	50	54
(B) DCPA	35	30	25	18	10	-	-
(C) PETG	15	20	15	15	15	15	-
TMTP	-	-	-	-	-	-	6
(D) DBADMA	-	-	10	17	20	35	40
UV 5411	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
CG 1010	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
TPO	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%
Irgacure [®] 184	0.03%	0.03%	0.03%	0.03%	0.03%	0.03%	0.03%
Perbutyl O	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%

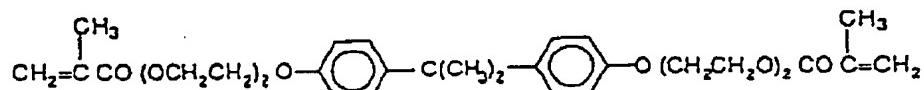
BMTE S : ビス (2-メタクリロイルチオエチル) スルフィド

DCPA : ヒドロキシメチルトリシクロデカンのジアクリロイル

PETG : ペンタエリトリトールテトラキス (チオグリコレート)

TMTP : トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)

DBADMA :



UV 5411 : 2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (UV吸収剤)

CG 1010 : ペンタエリトリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (酸化防止剤)

TPO : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (光開始剤)

Irgacure 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (光開始剤)

Perbutyl O : t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート) (熱開始剤)

各混合物を、無機ガラス製の眼科用レンズ用鋳型の中に注ぎ、続いて、その中の詰まった鋳型をUV照射に曝す。

屈折率、アッペ数およびガラス転移温度 (T_g) の測定結果を下記の表 I I に示す。

表 I I
実施例

屈折率	1	2	3	4	5	C6	C7
n_d	1.583	1.586	1.586	1.588		1.594	1.593
n_e	1.588	1.591	1.59	1.592		1.599	1.598

アッペ数

v_d	43.58	44.18	41.9	43.02		39.73	37.43
v_e	43.91	44.5	42.21	43.34		39.04	37.73
T_g	>80°C	>80°C	>80°C	>80°C		>80°C	>80°C

実施例 8~10

下記の表 I I I に示す以下の組成物を調製する。

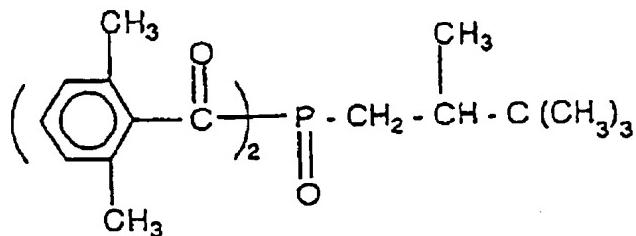
表 I I I
組成物 (重量部)

		8	9	10
(A)	BMTES	50	20	30
(B)	EBPADN	30	30	30
(C)	DMDS	20	-	10
	MDO	-	50	30
	CGI 1850	0.15%	0.15%	0.15%
	TBPEH	0.1%	0.1%	0.1%
	UV 5411	0.07%	0.07%	0.07%

EBPADN : ビスフェノールA 2-エトキシレートジノルボルネンカルボキシ
レート

DMDS : ジメルカブトジエチルスルフィド

MDO : 4-メルカプトメチル-3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジチオール
 CG I 1850 : 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンと、



TBPEH : t-ブチルパーオキシ (2-エチルヘキソエート)
 との 50/50 混合物。

重合性混合物 8~10 を無機ガラス製の眼科用レンズ用鋳型に注ぎ、この中身
 の詰まった鋳型を UV 照射に曝す。

屈折率、アッペ数、比重およびガラス転移温度 (T_g) の測定結果を下記の表
 IV に示す。

表 IV
実施例

	8	9	10
n_D	1.602	1.631	1.623
ν_D	42	39	38
d_{21}	1.22	1.25	-
T_g (°C)	89	90	75
着色性	良好	良好	良好
臭気	なし	なし	なし

実施例 11~13

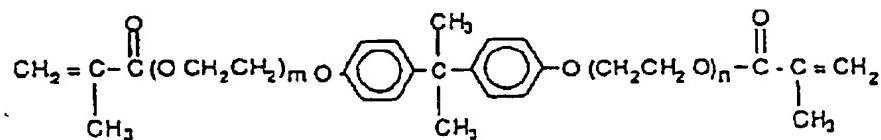
下記の表 V に示す組成物を上述のように調合した。
 屈折率、アッペ数、比重およびガラス転移温度の測定結果を、これらの組成物
 から成型したレンズの日光への暴露試験とともに、表 V に示す。

表 V

実施例

	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
BMTES	46	26	40
8ON	22	23	-
DCP	-	30	-
DCPA	12	-	40
PETG	20	-	-
PDT	-	20	20
TPO	0.1%	0.1%	0.1%
Irgacure® 184	0.1%	0.1%	0.1%
熱触媒	0.1%	0.1%	0.1%
n_g	1.5967	1.5945	1.5902
n_d	1.5917	1.5986	1.5955
ν_g	40	41	42
ν_d	39	40	41
比重	1.3	1.24	1.27
黄色度指数 (YI)	0.6	0.7	0.8
T_g	>80°C	>80°C	>80°C
日光暴露試験	良好	良好	良好

80N：シンナカムラ(Shin Nakamura)社で販売される、下記式のBPE-80
Nモノマー：



但し、 $m+n$ の平均値は2.6である。

PDT : C $(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH})_4$

DCP : ヒドロキシメチルトリシクロデカンのジメタクリレート

黄色度指数は、ASTM規格 D 1425～63に従って測定された。

日光暴露試験は、300～400nmの分光領域中で、24.4W/m²の放

射線を発するサンテストハナウ (Suntest Hanau) 装置と同じ条件下で、試験片を 200 時間日光に曝し、照射の前後で黄色度指数 (Y I) を測定することにより行う。Y I の差が 1 以下の場合、試験は正（良好）とみなす。

着色性の測定

2 mm の中心厚さを有するガラスを、イーストマンコダック社の赤色顔料”ディスパースレッド 13 (Disperse Red 13)”を分散させた、94 °C の水浴に浸すことによって着色させ、これの透過率を可視領域で測定する。

T_g は、DMA (動力学分析) により、 $5.2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ (厚み) の平坦な試験片について測定される。

試験は三点曲げで行う。

T_g は、比、

E'' / E' (損失弾性率) / (貯蔵弾性率)
の極大値に相当する。

一般に、指摘しない限り、すべての試験は厚さ 2 mm のサンプルについて行った。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/00726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F228/02 G02B1/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 38486 A (SOLA INT. HOLDINGS LTD.) 5 December 1996 cited in the application -----	
A	EP 0 394 495 A (SHDWA DENKO K.K.) 31 October 1990 -----	
A	WO 96 26184 A (UCB) 29 August 1996 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
11 May 1999	27/05/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Hoofddorp Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Cauwenberg, C	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 99/00726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9638486 A	05-12-1996	AU 5680796 A CA 2221939 A CN 1185789 A EP 0828766 A	18-12-1996 05-12-1996 24-06-1998 18-03-1998
EP 394495 A	31-10-1990	JP 2031797 C JP 3021638 A JP 7051630 B JP 2031800 C JP 3054226 A JP 7051631 B JP 1947817 C JP 2113005 A JP 6081770 B JP 2069227 C JP 2113027 A JP 7091384 B JP 1848625 C JP 2160762 A DE 68917908 D DE 68917908 T AU 616064 B AU 4408989 A WO 9004587 A US 5183917 A US 5270439 A	19-03-1996 30-01-1991 05-06-1995 19-03-1996 08-03-1991 05-06-1995 10-07-1995 25-04-1990 19-10-1994 10-07-1996 25-04-1990 04-10-1995 07-06-1994 20-06-1990 06-10-1994 27-04-1995 17-10-1991 14-05-1990 03-05-1990 02-02-1993 14-12-1993
WO 9626184 A	29-08-1996	AU 4871896 A CA 2213539 A EP 0810992 A	11-09-1996 29-08-1996 10-12-1997

Form PCT/ISA/0210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE,
LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ
, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA
, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP
, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD
, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 メンデュニ ジルベール
東京都渋谷区代々木3丁目36番8号 ベア
ーシティー502